

CORPORATE
TRANSLATIONS, INC.



CERTIFICATION

This is to certify that Corporate Translations, Inc. has performed a true translation for **General Electric Company of Japanese Patent Application 8CJ-12659, Identification No. 100081994, Receipt no. QS-763P010**. This document was prepared by a translator who is fully bilingual in both Japanese and English.

Authorized Signature:

Mary C. Gawlicki
President
Corporate Translations, Inc.

May 3, 2001

"Subscribed and sworn to before me
this 3rd day of May, 20 01"

Sheryl L. Seller
Notary Public
Date Commission Expires: 12/31/03

Receipt

December 4, 2000
Commissioner of the Patent Office

Identification Number: 100081994
Name (Title): Mr. Shun'ichiro Suzuki
Date of Submission: December 4, 2000

The following document(s) has been received.

<u>Item No.</u>	<u>Doc. Title</u>	<u>Ref. No.</u>	<u>Receipt No.</u>	<u>Appl. No.</u>	<u>Notification (Indication of Case)</u>
1	Patent Application	QS-763P010	50001562632	Japanese Patent Application 2000-369113	

(Document Title) Patent Application

(Reference Number) QS-763P010

(Date of Submission) December 4, 2000

(Attention:) Commissioner of the Patent Office

(Inventor)

(Address or Domicile) c/o GE Plastics Japan, Ltd.

2-2 Kinugaoka, Moka-shi, Tochigi

(Name) Ishihira Uma

(Applicant)

(Identification Number) 390000103

(Name or Title) GE Plastics Japan, Ltd.

(Agent)

(Identification Number) 100081994

(Patent Attorney)

(Name) Shun'ichiro Suzuki

(Designated Agent)

(Identification Number) 100103218

(Patent Attorney)

(Name) Koji Makimura

(Designated Agent)

(Identification Number) 100107043

(Patent Attorney)

(Name) Chiyori Takabata

(Designated Agent)

(Identification Number) 100110917

(Patent Attorney)

(Name) Atsushi Suzuki

(Indication of Fees)

(Deposit Account Number) 014535

(Payment Amount) ¥21,000

(List of Submitted Documents)

(Document Title) Specification – 1

(Document Title) Abstract – 1

(Proof) Required

(Document Title) Specification**(Title of the Invention) Nonflammable Resin Composition and Molded Article Thereof****(Claims)**

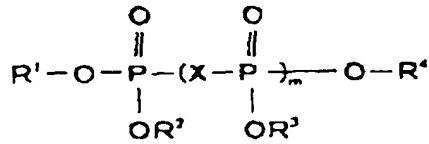
[Claim 1]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition, characterized by containing:

(A-1) a polycarbonate-based resin;

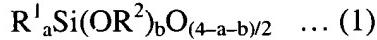
(B) a phosphoric ester expressed by the following formula:

[First Chemical Formula]



(where R¹, R², R³, and R⁴ are each independently a C₁ to C₃₀ hydrocarbon; X is a C₁ to C₃₀ divalent organic group that may contain an oxygen atom and/or a nitrogen atom; and m is an integer from 0 to 5); and

(C) an alkoxy group-containing organosiloxane expressed by the following average compositional formula:



(where R¹ is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group containing an aryl group as an essential component; R² is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group; R¹ and R² may be the same as or different from each other; 0.2 ≤ a ≤ 2.7; 0.2 ≤ b ≤ 2.4; and a + b < 3),

said phosphoric ester (B) being contained in an amount of 0.5 to 20 weight parts and said alkoxy group-containing organosiloxane (C) in an amount of 0.05 to 20 weight parts per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1).

[Claim 2]

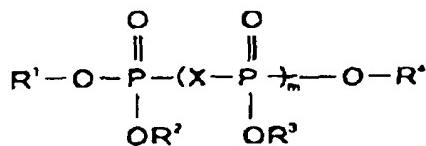
A polycarbonate-based nonflammable resin composition, characterized by containing:

(A-1) a polycarbonate-based resin;

(A-2) a thermoplastic resin other than a polycarbonate-based resin;

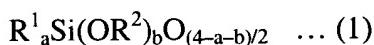
(B) a phosphoric ester expressed by the following formula:

[Second Chemical Formula]



(where R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are each independently a C_1 to C_{30} hydrocarbon; X is a C_1 to C_{30} divalent organic group that may contain an oxygen atom and/or a nitrogen atom; and m is an integer from 0 to 5); and

(C) an alkoxy group-containing organosiloxane expressed by the following average compositional formula:



(where R^1 is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group containing an aryl group as an essential component; R^2 is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group; R^1 and R^2 may be the same as or different from each other; $0.2 \leq a \leq 2.7$; $0.2 \leq b \leq 2.4$; and $a + b < 3$),

said phosphoric ester (B) being contained in an amount of 0.5 to 20 weight parts and said alkoxy group-containing organosiloxane (C) in an amount of 0.05 to 20 weight parts per combined 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin other than a polycarbonate-based resin (A-2).

[Claim 3]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in Claim 1 or 2, characterized in that the phosphoric ester is bisphenol A-tetraphenyl diphosphate (BPADP) or bisphenol A tetracresyl diphosphate.

[Claim 4]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in Claim 1 or 2, wherein the weight average molecular weight of the alkoxy group-containing organosiloxane (C) is between 300 and 6000.

[Claim 5]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in any of Claims 1 to 4, characterized in that the alkoxy group-containing organosiloxane (C) includes a

branched structure.

[Claim 6]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in any of Claims 1 to 5, characterized in that the alkoxy group-containing organosiloxane (C) contains substantially no silanol groups (SiOH).

[Claim 7]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in any of Claims 1 to 6, characterized in that R¹ of the alkoxy group-containing organosiloxane (C) is a methyl group, ethyl group, or phenyl group, and the phenyl group content is at least 20%.

[Claim 8]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in any of Claims 1 to 7, characterized in that R² of the alkoxy group-containing organosiloxane (C) is a methyl group or ethyl group.

[Claim 9]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in Claim 2, characterized in that the thermoplastic resin (A-2) is one or more types of resin selected from the group consisting of:

polymers including as a structural component (a) an aromatic vinyl monomer component;

copolymers including as structural components (a) an aromatic vinyl monomer component and (b) a vinyl cyanide monomer component;

copolymers including as structural components (a) an aromatic vinyl monomer component, (b) a vinyl cyanide monomer component, and (c) a rubber-like polymer;

aromatic polyesters;

polyphenylene ethers;

Polyether imides; and

polyphenylene sulfides.

[Claim 10]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in Claim 9,

characterized in that the thermoplastic resin (A-2) is one or more types of resin selected from the group consisting of ABS resins, AES resins, ACS resins, AAS resins, and polystyrene resins.

[Claim 11]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in any of Claims 1 to 10, characterized by further containing (D) an anti-drip agent in an amount of 0.01 to 10 weight parts per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) or per combined 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin (A-2).

[Claim 12]

The polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in Claim 11, characterized in that the anti-drip agent is polytetrafluoroethylene (PTFE).

[Claim 13]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in any of Claims 1 to 12, characterized by further containing (E) an alkali (alkaline earth) metal salt of a perfluoroalkanesulfonic acid in an amount of 0.01 to 3 weight parts per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) or per combined 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin (A-2).

[Claim 14]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in any of Claims 1 to 13, characterized by further containing (F) an epoxy-based stabilizer in an amount of 0.01 to 5 weight parts per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) or per combined 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin (A-2).

[Claim 15]

A polycarbonate-based nonflammable resin composition as defined in Claim 14, characterized in that the epoxy-based stabilizer (F) is 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexanecarboxylate or bis-(3,4-epoxycyclohexyl) adipate.

[Claim 16]

An electrical or electronic device part formed from a nonflammable resin composition as defined in any of Claims 1 to 15.

[Claim 17]

A molded article composed of a nonflammable resin composition as defined in any of Claims 1 to 15.

Detailed Description of the Invention

[0001]

Technological Field of the Invention

The present invention relates to a nonflammable resin composition containing a polycarbonate-based resin, and more particularly relates to a nonflammable resin composition that is useful in applications that demand high heat resistance as well as hydrolysis resistance and impact resistance, such as television sets, printers, copiers, facsimile machines, personal computers, and other such consumer electrical devices, housing materials and parts for office automation equipment, battery packs, liquid crystal reflectors, automotive interior materials, and so forth.

[0002]

Technological Background of the Invention

Polycarbonate resins, both individually and as alloys with other thermoplastic resins, are engineering plastics with excellent impact resistance, heat resistance, and electrical characteristics, and are therefore used in a wide range of fields, including electrical engineering, electronics, and office automation. These fields of electrical engineering, electronics, and office automation require a high level of impact resistance and nonflammability (UL 94V) in products such as personal computer trim parts.

[0003]

A method used in the past to improve the nonflammability of these resin compositions was to compound a polycarbonate with a large quantity of a polymer or an oligomer of a carbonate derivative of brominated bisphenol A. However, while the nonflammability of a polycarbonate resin is indeed improved by the addition of a large amount of a polymer or an oligomer of a carbonate derivative of brominated bisphenol A

as a flame retardant, a problem is that impact resistance decreases, which makes the molded article more prone to cracking. Also, because a large quantity of halogen compounds including bromine are added, there is the danger that gas containing these halogens will be generated during burning, so from an environmental standpoint as well, it is preferable to use a flame retardant that does not contain halogens such as chlorine and bromine.

[0004]

Phosphoric esters and silicone resins are known as flame retardants that contain no halogens. For example, Japanese Patent Publication S62-25706 proposes the addition of a phosphoric ester in order to improve the nonflammability of a polycarbonate-based resin. Nevertheless, raising the nonflammability of these resin compositions requires the addition of a large amount of phosphoric ester, and the problem with this is that it diminishes the heat resistance and impact resistance of a resin molded article.

[0005]

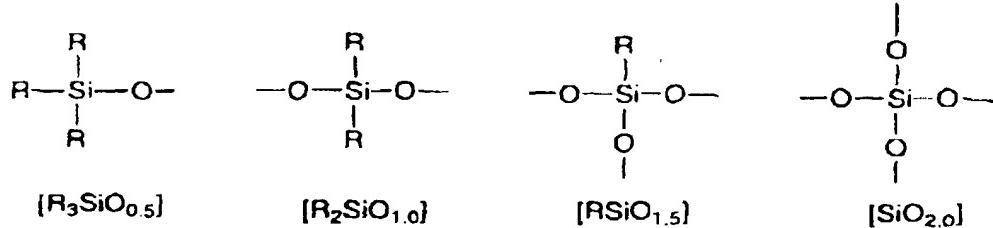
In contrast, silicone resins have high heat resistance and generate no harmful gases when burned, and furthermore silicone resins themselves are highly safe, and as such have been used as flame retardants for polycarbonate-based resins.

A silicone compound that serves as a flame retardant is a polymer including one or more of the following four siloxane units (M units, D units, T units, and Q units).

[0006]

[Third Chemical Formula]

M units D units T units Q units



[0007]

For example, Japanese Patent Publication S62-60421 discloses a nonflammable resin composition in which a silicone resin containing at least 80 wt% T units is added to a

thermoplastic resin. Japanese Laid-Open Patent Application H5-86295 discloses a nonflammable resin composition in which a silicon resin containing 30 to 99 mol% T units, 0 to 80 mol% D units, 1 to 70 mol% M units, and 0 to 50 mol% Q units is added to a synthetic resin such as a polycarbonate.

[0008]

Still, very few of the silicone resins discussed in these publications have a significant flame retardant effect when they are added by themselves, and a large amount of silicone resin must be added in order to satisfy the stringent nonflammability requirements of electrical and electronic device applications. As a result, this can have an adverse effect on the moldability, kneadability, and other required characteristics of the plastic, and is also disadvantageous in terms of cost, and is therefore impractical.

[0009]

There have also been proposed methods in which a silicone compound is used together with a metal salt in an effort to reduce the amount of silicone compound that is added. For instance, Japanese Laid-Open Patent Application S56-100853 discloses a nonflammable resin composition in which a silicone made up of D units and a Group IIa metal salt of a C₁₄ to C₂₀ carboxylic acid are added to a polymer such as a polycarbonate. Japanese Patent Publication H3-48947 discloses a nonflammable composition in which a silicone resin made up of M and Q units is compounded along with another silicone resin and a Group IIa metal salt of carboxylic acid. However, the effect in terms of nonflammability is still inferior even when a silicone compound is used together with a metal salt, so to achieve an adequate flame retardant effect, either the amount in which the silicone resin is added has to be increased, or aluminum hydroxide or another such inorganic nonflammable filler or a halogen has to be used together with a phosphorus compound.

[0010]

Thus, when a silicone resin is added as a flame retardant, an adequate nonflammability effect will not be obtained unless the added amount is large, but if this amount is increased, there is a marked decrease in the moldability of the resin

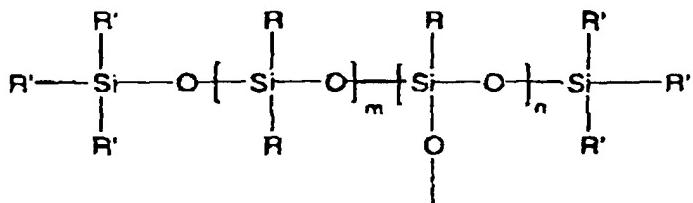
composition, the appearance and mechanical strength of the molded article, and so on, and since silicone resins are themselves quite costly, a problem with compounding them in a polycarbonate-based resin is that the material cost goes up. Accordingly, there has been a need for the development of a silicone resin additive with a better nonflammability effect, or an additive that enhances the effect when used together with a silicone resin.

[0011]

Japanese Laid-Open Patent Application H10-139964 proposes a nonflammable resin composition in which a silicone resin containing D and T units, expressed by the following formula and having a molecular weight (weight average molecular weight) of 10,000 to 270,000, is compounded with an aromatic polycarbonate.

[0012]

[Fourth Chemical Formula]



[0013]

Japanese Laid-Open Patent Application H11-140294 proposes a nonflammable polycarbonate resin composition in which a silicone resin that contains 50 to 90 mol% T units, contains 10 to 50 mol% D units, and contains at least 80 mol% (out of the total organic substituents) phenyl groups is compounded with an aromatic polycarbonate resin.

However, with the nonflammable polycarbonate resin compositions discussed in Japanese Laid-Open Patent Applications H10-139964 and H11-140294, the burn time is still long and dripping is unsatisfactory, and nonflammability still comes up short in a combustibility test according to UL 94, which is widely used for evaluation in actual practice.

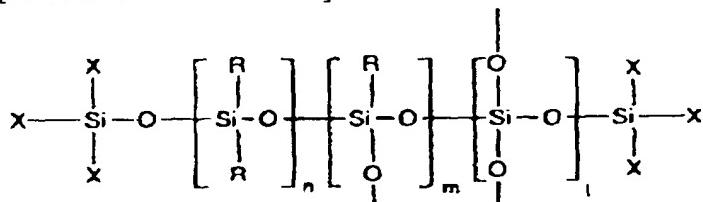
[0014]

Japanese Laid-Open Patent Application H11-217494 discloses a nonflammable polycarbonate resin composition in which a polycarbonate resin is compounded with a

silicone compound whose main structural unit is the structure expressed by the following formula, that is, a D unit, being made up of D units and T units and/or Q units and having an aromatic group as an organic functional group, and with a metal salt of an aromatic sulfur compound and a fluorine-containing polymer.

[0015]

[Fifth Chemical Formula]



[0016]

(In the formula, R and X are organic functional groups.)

However, a drawback to the nonflammable resin composition discussed in this Japanese Laid-Open Patent Application H11-217494 is that it makes use of a silicone resin with a high molecular weight, which hampers dispersion into the polycarbonate-based resin and tends to result in inadequate nonflammability.

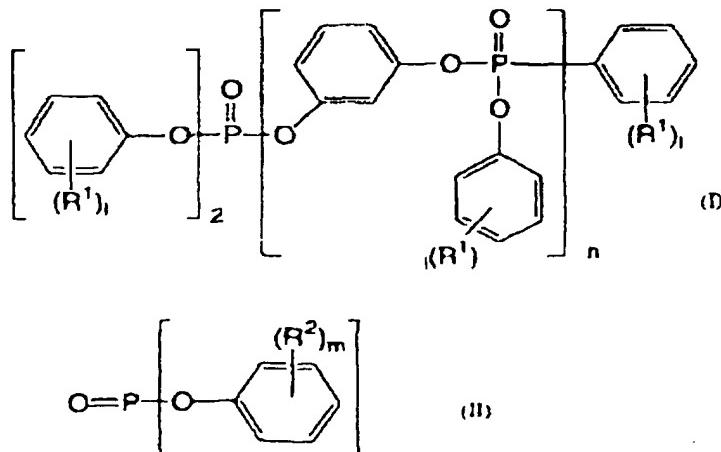
Japanese Laid-Open Patent Application H11-222559 discloses a nonflammable resin composition that contains 100 weight parts of a synthetic resin including an aromatic ring in its molecule, such as an aromatic polycarbonate resin, and 0.1 to 10 weight parts of an organosiloxane containing alkoxy groups and phenyl groups, expressed by the compositional formula $R^1_m R^3_n Si(OR^3)_p(OH)_q O_{(4-m-n-p-q)/2}$ (where R^1 is a phenyl group, R^2 is a C₁ to C₆ univalent hydrocarbon group other than a phenyl group, R^3 is a C₁ to C₄ univalent hydrocarbon group, $0.5 \leq m \leq 2.0$, $0 \leq n \leq 0.9$, $0.42 \leq p \leq 2.5$, $0 \leq q \leq 0.35$, and $0.92 \leq m + n + p + q \leq 2.8$). However, a resin composition that contains such a silicone alone has insufficient nonflammability, and in particular, when a silicone having OH groups is mixed into a polycarbonate-based resin composition, it tends to agglomerate and does not disperse well into the resin, making it difficult to achieve adequate nonflammability.

[0017]

Japanese Laid-Open Patent Application H8-225737 discloses a thermoplastic molding compound containing (A) a thermoplastic aromatic polycarbonate, (B) a thermoplastic copolymer of (B-1) styrene, α -methylstyrene, styrene with an alkyl-substituted ring, C₁ to C₈ alkyl acrylate, C₁ to C₈ alkyl methacrylate, or a mixture of these and (B-2) acrylonitrile, methacrylonitrile, C₁ to C₈ alkyl acrylate, C₁ to C₈ alkyl methacrylate, maleic anhydride, N-substituted maleic acid imide, vinyl acetate, or a mixture of these, and/or a copolymer or polycondensate composed of [the above and] a thermoplastic polyalkylene terephthalate, (C) a graft polymer in which styrene, α -methylstyrene, styrene with an alkyl-substituted ring, C₁ to C₈ alkyl acrylate, C₁ to C₈ alkyl methacrylate, or a mixture of these and (C) [sic] acrylonitrile, methacrylonitrile, C₁ to C₈ alkyl acrylate, C₁ to C₈ alkyl methacrylate, maleic anhydride, N-substituted maleic acid imide, vinyl acetate, or a mixture of these are grafted on rubber with a glass transition temperature TG \leq 10°C, (D) a hydroxyl-containing silicone resin expressed by R_xSi(OR')_yO_{(4-x-y)/y} (where R is a univalent hydrocarbon group that may itself be substituted, and in particular is a methyl or phenyl group, R' is an alkyl group or hydrogen group [sic], x is a number from 0.75 to 1.75, and y is a number from 0.0001 to 0.5), with this silicone resin being made up of units expressed by the formula SiO_{4/2}, RSiO_{3/2}, R₂SiO_{2/2}, and/or R₃SiO_{1/2}, and (E) a phosphorus compound expressed by the following formula.

[0018]

[Sixth Chemical Formula]



[0019]

(In the formula, n is an integer from 1 to 5, R¹ is a methyl group, l is a number from 0 to 5, R² is a methyl group, and m is an integer from 0 to 5.)

This resin composition discussed in Japanese Laid-Open Patent Application H8-225737, however, makes use of a high-molecular weight silicone resin including hydroxyl groups (Si-OH), so nonflammability is inadequate, and a large amount of phosphoric ester has to be used in order to achieve an acceptable level of nonflammability.

[0020]

As a result of diligent study aimed at solving the above problems, the inventors discovered that a dramatic increase in the nonflammability of a resin composition can be achieved by using a specific phosphoric ester together with an alkoxy group-containing organosiloxane expressed by a specific compositional formula in a polycarbonate-based resin or a blend with another thermoplastic resin. In particular, the present invention was perfected upon attaining a high level of nonflammability while maintaining the fluidity, impact resistance, heat resistance, and other characteristics of a blend with another thermoplastic resin such as a styrene-butadiene-based blend by using a small amount of phosphoric ester and an alkoxy group-containing organosiloxane in this blend.

[0021]**Object of the Invention**

It is an object of the present invention to provide a nonflammable resin composition with high heat resistance, excellent impact resistance, and also excellent nonflammability.

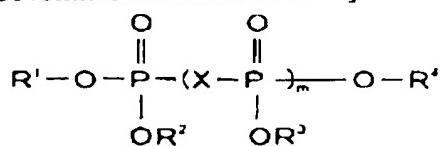
[0022]**Summary of the Invention**

The nonflammable resin composition pertaining to the present invention is characterized by containing:

- (A-1) a polycarbonate-based resin;
- (B) a phosphoric ester expressed by the following formula:

[0023]

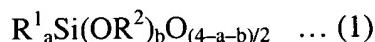
[Seventh Chemical Formula]



[0024]

(where R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 are each independently a C_1 to C_{30} hydrocarbon; X is a C_1 to C_{30} divalent organic group that may contain an oxygen atom and/or a nitrogen atom; and m is an integer from 0 to 5); and

(C) an alkoxy group-containing organosiloxane expressed by the following average compositional formula:



(where R^1 is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group containing an aryl group as an essential component; R^2 is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group; R^1 and R^2 may be the same as or different from each other; $0.2 \leq a \leq 2.7$; $0.2 \leq b \leq 2.4$; and $a + b < 3$),

said phosphoric ester (B) being contained in an amount of 0.5 to 20 weight parts and said alkoxy group-containing organosiloxane (C) in an amount of 0.05 to 20 weight parts per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1).

[0025]

Also, the polycarbonate-based nonflammable resin composition pertaining to the present invention is characterized by containing:

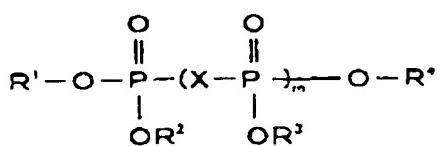
(A-1) a polycarbonate-based resin;

(A-2) a thermoplastic resin other than a polycarbonate-based resin;

(B) a phosphoric ester expressed by the following formula:

[0026]

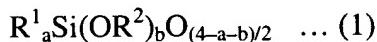
[Eighth Chemical Formula]



[0027]

(where R¹, R², R³, and R⁴ are each independently a C₁ to C₃₀ hydrocarbon; X is a C₁ to C₃₀ divalent organic group that may contain an oxygen atom and/or a nitrogen atom; and m is an integer from 0 to 5); and

(C) an alkoxy group-containing organosiloxane expressed by the following average compositional formula:



(where R¹ is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group containing an aryl group as an essential component; R² is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group; R¹ and R² may be the same as or different from each other; 0.2 ≤ a ≤ 2.7; 0.2 ≤ b ≤ 2.4; and a + b < 3),

said phosphoric ester (B) being contained in an amount of 0.5 to 20 weight parts and said alkoxy group-containing organosiloxane (C) in an amount of 0.05 to 10 weight parts per combined 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin other than a polycarbonate-based resin (A-2).

[0028]

It is preferable for the above-mentioned phosphoric ester to be bisphenol A-tetraphenyl diphosphate (BPADP) or bisphenol A tetracresyl diphosphate.

It is preferable for the alkoxy group-containing organosiloxane (C) to have a weight average molecular weight between 300 and 6000, to include a branched structure, and to contain substantially no silanol groups (SiOH).

[0029]

It is preferable for the thermoplastic resin (A-2) to be one or more types of resin selected from the group consisting of:

polymers including as a structural component (a) an aromatic vinyl monomer component;

copolymers including as structural components (a) an aromatic vinyl monomer component and (b) a vinyl cyanide monomer component;

copolymers including as structural components (a) an aromatic vinyl monomer component, (b) a vinyl cyanide monomer component, and (c) a rubber-like polymer; aromatic polyesters; polyphenylene ethers; polyether imides; and polyphenylene sulfides.

[0030]

It is preferable for the thermoplastic resin (A-2) to be one or more types of resin selected from the group consisting of ABS resins, AES resins, ACS resins, AAS resins, and polystyrene resins.

It is preferable for the nonflammable resin composition pertaining to the present invention to further contain (D) an anti-drip agent in an amount of 0.01 to 10 weight parts per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) or per combined 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin (A-2). Polytetrafluoroethylene (PTFE) is favorable as this anti-drip agent.

[0031]

The nonflammable resin composition pertaining to the present invention may further contain (E) an alkali (alkaline earth) metal salt of a perfluoroalkanesulfonic acid in an amount of 0.01 to 3 weight parts per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) or per combined 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin (A-2).

[0032]

This composition may further contain (F) an epoxy-based stabilizer in an amount of 0.01 to 5 weight parts per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) or per combined 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin (A-2).

It is preferable for the above-mentioned epoxy-based stabilizer to be 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexanecarboxylate or bis-(3,4-epoxycyclohexyl) adipate.

[0033]

The electrical or electronic device part pertaining to the present invention is characterized by being formed from the above-mentioned nonflammable resin composition. The housing material pertaining to the present invention is also characterized by being formed from the above-mentioned nonflammable resin composition.

[0034]

Specific Description of the Invention

The nonflammable resin composition of the present invention will now be described.

The nonflammable resin composition pertaining to the present invention is characterized by containing (A-1) a polycarbonate-based resin alone or (A-1) a polycarbonate-based resin and (A-2) a thermoplastic resin, (B) a phosphoric ester, and (C) an alkoxy group-containing organosiloxane.

[0035]

Polycarbonate-based resin (A-1)

The polycarbonate-based resin (A-1) used in the present invention is an aromatic homopolycarbonate or aromatic copolycarbonate obtained by reacting an aromatic dihydroxy compound with a carbonate precursor.

A carbonate-based resin has repeating structural units expressed by the following formula (1).

[0036]

[Ninth Chemical Formula]



[0037]

(In the above formula, A is a divalent residue derived from an aromatic dihydroxy compound.)

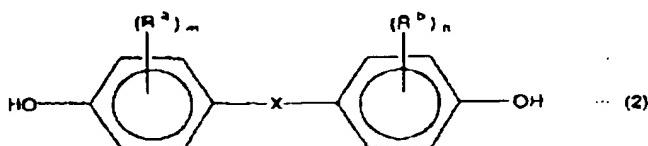
Examples of aromatic dihydroxy compounds include mononuclear and polynuclear aromatic compounds that contain two hydroxy groups (functional groups) and in which each hydroxy group is directly bonded to a carbon atom of the aromatic ring.

[0038]

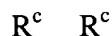
The bisphenol compounds expressed by the following formula (2) are specific examples of aromatic dihydroxy compounds.

[0039]

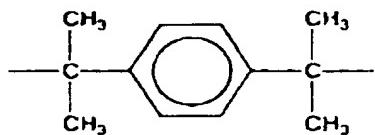
[Tenth Chemical Formula]



(In the formula, R^a and R^b may be the same or different, and are each a halogen atom or a univalent hydrocarbon group; m and n are integers from 0 to 4;



x is -C-C-, -C-, -C-, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, or



[0040]

R^c and R^d are each a hydrogen atom or a univalent hydrocarbon group, and a cyclic structure may be formed from R^c and R^d; and R^e is a divalent hydrocarbon group.)

Specific examples of the aromatic dihydroxy compounds expressed by formula (2) include bis(hydroxyaryl)alkanes such as bis(4-hydroxyphenyl)methane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (also called bisphenol A), 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)octane, bis(4-hydroxyphenyl)phenylmethane, 2,2-bis(4-hydroxy-1-methylphenyl)propane, 1,1-bis(4-hydroxy-tert-butylphenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxy-3-bromophenyl)propane,

and 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propane; bis-(hydroxaryl)cycloalkanes such as 1,1-bis (hydroxyphenyl)cyclopentane and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane; dihydroxaryl ethers such as 4,4'-dihydroxydiphenyl ether and 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethylphenyl ether; dihydroxydiarylsulfides such as 4,4'-dihydroxydiphenylsulfide and 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfide; dihydroxydiarylsulfoxides such as 4,4'-dihydroxydiphenylsulfoxide and 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfoxide; and dihydroxydiarylsulfones such as 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone and 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfone.

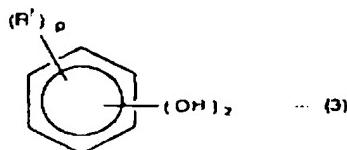
[0041]

Of these aromatic dihydroxy compounds, the use of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propane is especially desirable.

Other aromatic dihydroxy compounds that can be used besides those of the above-mentioned formula (2) are the aromatic dihydroxy compounds expressed by the following formula (3).

[0042]

[Eleventh Chemical Formula]



[0043]

(Where each R' is independently a C₁ to C₁₀ hydrocarbon group, a halogen atom, or a halogenated hydrocarbon group in which at least one of said hydrocarbon groups has been substituted with a halogen atom, and p is an integer from 0 to 4.)

Examples of these compounds include resorcinol; substituted resorcinols such as 3-methylresorcinol, 3-ethylresorcinol, 3-propylresorcinol, 3-butylresorcinol, 3-tert-butylresorcinol, 3-phenylresorcinol, 3-cumylresorcinol, 2,3,4,6-tetrafluororesorcinol, and 2,3,4,6-tetrabromoresorcinol; catechol; and hydroquinone and substituted hydroquinones such as 3-methylhydroquinone, 3-ethylhydroquinone, 3-propylhydroquinone,

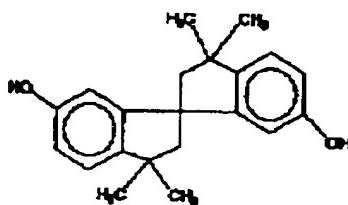
3-butylhydroquinone, 3-tert-butylhydroquinone, 3-phenylhydroquinone,
3-cumylhydroquinone, 2,3,5,6-tetramethylhydroquinone, 2,3,5,6-tetra-tert-
butylhydroquinone, 2,3,5,6-tetrafluorohydroquinone, and
2,3,5,6-tetrabromohydroquinone.

[0044]

Another aromatic dihydroxy compound that can be used besides those of the above-mentioned formula (2) is the 2,2,2',2'-tetrahydro-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi-[1H-inden]-7,7'-diol expressed by the following formula.

[0045]

[Twelfth Chemical Formula]



[0046]

These aromatic dihydroxy compounds may be used singly or in combinations of two more types.

The polycarbonate may be either linear or branched. It may also be a blend of a linear polycarbonate and a branched polycarbonate.

[0047]

A branched polycarbonate can be obtained by reacting a polyfunctional aromatic compound with an aromatic dihydroxy compound and a carbonate precursor. Typical examples of such polyfunctional aromatic compounds are listed in U.S. Patents 3,028,385, 3,334,154, 4,001,124, and 4,131,576. Specific examples include 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane, 2,2',2"-tris(4-hydroxyphenyl)diisopropylbenzene, (α -methyl- α , α' , α'' -tris(4-hydroxyphenyl)-1,4-diethylbenzene, α , α' , α'' -tris(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-

triisopropylbenzene, fluoroglycine, 4,6-dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)heptane-2, 1,3,5-tri(4-hydroxyphenyl)benzene, 2,2-bis-[4,4-(4,4'-dihydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propane, trimellitic acid, 1,3,5-benzenetricarboxylic acid, and pyromellitic acid. Of these, the use of 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)ethane, α,α',α'' -tris(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzene, or the like is preferable.

[0048]

There are no particular restrictions on the intrinsic viscosity of this polycarbonate-based resin as measured 25°C in methylene chloride, and it can be appropriately selected as dictated by the intended application and moldability, but is usually at least 0.26 dL/g, and preferably 0.30 to 0.98 dL/g, and even more preferably 0.34 to 0.64 dL/g. When calculated as the viscosity average molecular weight, it usually should be at least 10,000, and preferably 12,000 to 50,000, and even more preferably 14,000 to 30,000. It is also possible to use a mixture of polycarbonate resins with different intrinsic viscosities. The viscosity average molecular weight (M_v) is found by measuring the intrinsic viscosity (limiting viscosity [number] η) at 20°C in methylene chloride, and then calculating from the Mark-Houwink viscosity equation:

$$\eta = K \times (M_v)^a \quad (K = 1.23 \times 10^{-4}, a = 0.83)$$

[0049]

The polycarbonate-based resin used in the present invention is manufactured by a known method. Examples include the following.

- (1) A method in which a polycarbonate is synthesized by subjecting an aromatic dihydroxy compound and a carbonate precursor (such as a carbonic diester) to an ester interchange reaction while molten (melt method).
- (2) A method in which an aromatic dihydroxy compound and a carbonate precursor (such as phosgene) are reacted in a solution (interfacial method).

[0050]

These manufacturing methods are discussed, for example, in Japanese Laid-Open Patent Applications H2-175723 and H2-124934, U.S. Patents 4,001,184, 4,238,569, 4,238,597, and 4,474,999, and elsewhere.

With the present invention, a thermoplastic resin other than a polycarbonate (A-2) may also be used along with this polycarbonate-based resin (A-1).

[0051]

Thermoplastic resin other than a polycarbonate (A-2)

With the present invention, a thermoplastic resin other than a polycarbonate (hereinafter referred to merely as a thermoplastic resin) may be contained along with the above-mentioned polycarbonate. Any thermoplastic resin other than a polycarbonate can be used as the thermoplastic resin (A-2), with no particular restrictions thereon, but this is preferably one or more types of resin selected from the following group.

(1) polymers including as a structural component (a) an aromatic vinyl monomer component

(2) copolymers including as structural components (a) an aromatic vinyl monomer component and (b) a vinyl cyanide monomer component

(3) copolymers including as structural components (a) an aromatic vinyl monomer component, (b) a vinyl cyanide monomer component, and (c) a rubber-like polymer

(4) aromatic polyesters

(5) polyphenylene ethers

(6) polyether imides

(7) polyphenylene sulfides

[0052]

All of the resins listed above can be purchased as commercial products, and there are no particular restrictions on the manufacturing method, etc.

(Co)polymer (1)

First, the polymers including (a) an aromatic vinyl monomer component (1) will be described.

Examples of the aromatic vinyl monomer component (a) include styrene, α -methylstyrene, o-, m-, or p-methylstyrene, vinylxylene, monochlorostyrene, dichlorostyrene, monobromostyrene, dibromostyrene, fluorostyrene, p-tert-butylstyrene, ethylstyrene, and vinylnaphthalene. The polymer used in the present invention may be a

homopolymer of one of these, or it may be a copolymer of two or more different monomers. Of these monomers, styrene and α -methylstyrene are particularly favorable. A favorable example of a polymer is a styrene resin.

[0053]

There are no particular restrictions on the method for manufacturing this (co)polymer, and any ordinary known method can be employed, such as bulk polymerization, solution polymerization, bulk suspension polymerization, suspension polymerization, and emulsion polymerization. The desired (co)polymer can also be obtained by blending separately polymerized resins.

Copolymer (2)

Next, the copolymers including (a) an aromatic vinyl monomer component and (b) a vinyl cyanide monomer component (2) will be described.

[0054]

Examples of the aromatic vinyl monomer component (a) are the same as above.

Examples of the vinyl cyanide monomer component (b) include acrylonitrile and methacrylonitrile. One or more types of these components may be contained in the copolymer.

[0055]

There are no particular restrictions on the compositional ratio (a)/(b), which should be selected according to the application. (a)/(b) is preferably such that (a) accounts for 50 to 95 wt% and (b) for 5 to 50 wt%, and even more preferably such that (a) accounts for 65 to 92 wt% and (b) for 8 to 35 wt%.

A favorable example of the above-mentioned polymer is an SAN resin (styrene-acrylonitrile copolymer). There are no particular restrictions on the method for manufacturing this copolymer, and any ordinary known method can be employed, such as bulk polymerization, solution polymerization, bulk suspension polymerization, suspension polymerization, and emulsion polymerization. The desired copolymer can also be obtained by blending separately polymerized resins.

[0056]

Copolymer (3)

Next, the copolymers including (a) an aromatic vinyl monomer component, (b) a vinyl cyanide monomer component, and (c) a rubber-like polymer (3) will be described. Examples of the aromatic vinyl monomer component (a) and the vinyl cyanide monomer component (b) are the same as above.

Examples of the rubber-like polymer (c) include polybutadiene, polyisoprene, styrene-butadiene random copolymers and block copolymers, butadiene-isoprene copolymers, and other diene-based rubbers; ethylene-propylene random copolymers and block copolymers, copolymers of ethylene and α -olefins, ethylene-methacrylate, ethylene-butyl acrylate, and other copolymers of ethylene and unsaturated carboxylic esters; acrylic ester-butadiene copolymers, such as a butyl acrylate-butadiene copolymer, and other acrylic elastomeric polymers; ethylene-vinyl acetate and other copolymers of ethylene and a fatty acid vinyl [salt]; ethylene-propylene-hexadiene copolymers and other ethylene-propylene non-conjugated diene terpolymers; butylene-isoprene copolymers, and chlorinated polyethylene. These can be used singly or in combinations. Preferable rubber-like polymers are ethylene-propylene non-conjugated diene terpolymers, diene rubbers, and acrylic elastomeric polymers, with polybutadiene and styrene-butadiene copolymers being particularly favorable. The styrene content in these is preferable 50 wt% or less.

[0057]

This copolymer (3) is preferably a graft copolymer obtained by the graft polymerization of other components in the presence of the rubber-like polymer (c). It is particularly favorable for it to be a resin selected from among ABS resins (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers), AES resins (acrylonitrile-ethylene-styrene copolymers), ACS resins (acrylonitrile-chlorinated polyethylene-styrene copolymers), and AAS resins (acrylonitrile-acrylic elastomer-styrene copolymers).

[0058]

The weight average molecular weight (Mw) of the above-mentioned (co)polymer (1) and copolymers (2) and (3) is preferably 30,000 to 200,000, with 30,000 to 150,000 being even better, and 30,000 to 110,000 being particularly good.

To the extent that the object of the present invention is not compromised, monomers that are copolymerizable with the above-mentioned components (a), (b), and (c) may also be copolymerized with these components in the above-mentioned (co)polymer (1) and copolymers (2) and (3). Examples of such copolymerizable monomers include acrylic acid, methacrylic acid, and other α,β -unsaturated carboxylic acids, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, 2-ethyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, and other α,β -unsaturated carboxylic esters; maleic anhydride, itaconic anhydride, and other α,β -unsaturated dicarboxylic anhydrides; and maleimide, N-methylmaleimide, N-ethylmaleimide, N-phenylmaleimide, N-o-chlorophenylmaleimide, and other α,β -unsaturated dicarboxylic acid imide compounds. These monomers may be used singly or in combinations.

[0059]

There are no particular restrictions on the method for manufacturing this copolymer, and it can be manufactured by bulk polymerization, bulk suspension polymerization, or solution polymerization.

Aromatic polyesters (4)

Aromatic polyesters are themselves known, and are polyesters having an aromatic ring at a chain unit of the polymer. These polymers and copolymers are obtained by a polycondensation reaction in which the main components are an aromatic dicarboxylic acid and a diol (or an ester-forming derivative thereof).

[0060]

Examples of aromatic dicarboxylic acids include terephthalic acid, isophthalic acid, ortho-phthalic acid, 1,5-naphthalenedicarboxylic acid, naphthalene-2,5-dicarboxylic acid, naphthalene-2,6-dicarboxylic acid, biphenyl-2,2'-dicarboxylic acid, biphenyl-3,3'-dicarboxylic acid, biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid, biphenylsulfone-4,4'-dicarboxylic

acid, diphenylisopylidene-4,4'-dicarboxylic acid, 1,2-bis(phenoxy)ethane-4,4'-dicarboxylic acid, anthracene-2,5-dicarboxylic acid, anthracene-2,6-dicarboxylic acid, p-terphenylene-4,4'-dicarboxylic acid, and pyridine-2,5-didicarboxylic acid. Terephthalic acid is preferable.

[0061]

These aromatic dicarboxylic acids may also be used as a mixture of two or more types. Also, as long as the amount is small, one or more aliphatic dicarboxylic acids, such as adipic acid, azelaic acid, dodecanoic acid, and sebacic acid, or one or more alicyclic dicarboxylic acids, such as cyclohexanedicarboxylic acid, can be mixed in with the above aromatic dihydroxy acids.

Examples of diol components include ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, hexylene glycol, neopentyl glycol, 2-methylpropane-1,3-diol, diethylene glycol, triethylene glycol, and other aliphatic diols, and cyclohexane-1,4-dimethanol, and other alicyclic diols, as well as mixtures of these. Also, as long as the amount is small, one or more types of long-chain diol with a molecular weight of 400 to 6000, such as polyethylene glycol, poly-1,3-propylene glycol, or polytetramethylene glycol, can be copolymerized.

[0062]

Specific examples of aromatic polyester resins include polyethylene terephthalate (PET), polypropylene terephthalate, polybutylene terephthalate (PBT), polyethylene naphthalate, polybutylene naphthalate, polyethylene-1,2-bis(phenoxy)ethane-4,4'-dicarboxylate, and polycyclohexanedimethanol terephthalate. Of these, PBT and PET are preferred.

[0063]

Polyphenylene ether (5)

Polyphenylene ether (PPE) is a known resin having substituted or unsubstituted phenylene ether repeating units. Specific examples include poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-diethyl-1,4-phenylene) ether, poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylene) ether, poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-dipropyl-1,4-

phenylene) ether, poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-dichloromethyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-dibromomethyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-ditolyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-dichloroyl-1,4-phenylene) ether, poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylene) ether, and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene) ether.

[0064]

The PPE copolymer can be a copolymer containing an alkyl-trisubstituted phenol, such as 2,3,6-trimethylphenol, in some of the phenylene ether repeating units. It may also be a copolymer in which a styrene compound has been grafted to a PPE. Styrene compound-grafted polyphenylene ether include copolymers obtained by the graft polymerization of one of the above-mentioned PPE's with a styrene compound such as styrene, α -methylstyrene, vinyltoluene, or chlorostyrene. PPE is commercially available under the trademark Noryl, made by GE Plastics Japan.

[0065]

Polyether imide (6)

Polyether imide is a known resin, an example of which is Ultem, a trademark of GE Plastics Japan.

Polyphenylene sulfide (7)

Polyphenylene sulfide (PPS) is a known resin having substituted or unsubstituted phenylene sulfide repeating units. Examples include those available from Phillips Petroleum, Tosoh Susteel [uncertain spelling], Tohpren, Kureha Chemical, and so on.

[0066]

Copolymers (1) and (3) are preferable as the thermoplastic resin used in the present invention, and it is even more favorable to use a resin selected from among HIPS (high impact polystyrene), ABS resins (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers), AES resins (acrylonitrile-ethylene-styrene copolymers), ACS resins (acrylonitrile-chlorinated polyethylene-styrene copolymers), and AAS resins (acrylonitrile-acrylic elastomer-styrene copolymers). ABS resins and HIPS are particularly favorable.

[0067]

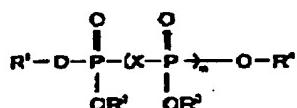
It is favorable for this thermoplastic resin (A-2) to be such that its weight ratio (A-1:A-2) with the polycarbonate-based resin (A-1) is 99:1 to 1:99, and preferably 30:70 to 70:30.

Phosphoric ester (B)

A compound expressed by the following formula is used as the phosphoric ester.

[0068]

[Thirteenth Chemical Formula]



[0069]

In the formula, R¹, R², R³, and R⁴ are each independently a hydrocarbon group with 1 to 30 carbon atoms, and preferably 1 to 5, and preferably a substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon group. If it is substituted, examples of substituents include alkyl groups, alkoxy groups, alkylthio groups, halogens, aryl groups, and aryloxy groups.

Examples of R¹, R², R³, and R⁴ here include a phenyl group, cresyl group, xylenyl group (such as a 2,6-xylenyl group), trimethylphenyl group, ethylphenyl group, cumyl group, and butylphenyl group. If a hydrocarbon group is thus contained, the resulting resin composition will have particularly outstanding flame retardancy.

[0070]

X is a C₁ to C₃₀ divalent organic group that may contain an oxygen atom and/or a nitrogen atom. This X is, for instance, -O-Y¹-O- (where Y¹ is a substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon group, and preferably a 1,4-phenylene group, 1,3-phenylene group, etc.) or -O-Y²-R⁵-Y³-O- (where Y² and Y³ are divalent substituted or unsubstituted aromatic hydrocarbon groups, specific examples of which include substituted or unsubstituted phenylene groups; and R⁵ is a C₁ to C₈ divalent hydrocarbon group or an oxy hydrocarbon group (-R⁶-O-; where R⁶ is a C₁ to C₈

divalent hydrocarbon group), and more specifically is a C₁ to C₉ divalent, aliphatic hydrocarbon group, such as a 2,2'-propylene group). X may be an organic group in which a nitrogen atom is bonded directly to a phosphorus atom, an example of which is a 1,4-piperadiny group (following formula).

[0071]

[Fourteenth Chemical Formula]



[0072]

m is an integer from 0 to 5.

Favorable phosphoric esters include bisphenol A tetraphenyl diphosphate (BPADP), triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, cresyldiphenyl phosphate, bisphenol A tetracresyl diphosphate, resorcinol tetrakis(2,6-dimethylphenyl) phosphate, and tetraxylylpiperidine phosphoramid. Of these, bisphenol A tetraphenyl diphosphate (BPADP) and bisphenol A tetracresyl diphosphate are preferable as the phosphoric ester.

[0073]

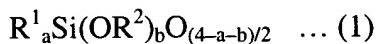
The addition of this phosphoric ester (B) allows a molded article with superior flame retardancy to be obtained.

The amount in which the phosphoric ester (B) is compounded in the flame retardant resin composition of the present invention is preferably 0.5 to 15 weight parts, and even more preferably 0.5 to 10 weight parts, per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) when the aqueous solution is used by itself, or per combined 100 weight parts of (A-1) and (A-2) when the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin (A-2) are used together. The flame retardancy effect will be inadequate if the amount of phosphoric ester is less than 0.5 weight parts, but the original characteristics of the resin may be lost if 20 weight parts is exceeded.

[0074]

Alkoxy group-containing organosiloxane (C)

An alkoxy group-containing organosiloxane expressed by the following average compositional formula (1) is used as the silicone of component (C).



In the formula, R^1 is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group containing an aryl group as an essential component, R^2 is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group, and R^1 and R^2 may be the same as or different from each other. $0.2 \leq a \leq 2.7$, $0.2 \leq b \leq 2.4$, and $a + b < 3$.

[0075]

Examples of R^1 include a methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group, hexyl group, and other alkyl groups; vinyl group, propenyl group, butenyl group, and other alkenyl groups; phenyl group, biphenyl group, naphthalene, and other aryl groups; cyclohexyl group, cyclooctyl group, and other cycloalkyl groups; and groups in which the hydrogen atoms bonded to carbon atoms in the above groups have been substituted with halogen atoms, cyano groups, amino groups, or the like, such as a chloromethyl group, 3,3,3-trifluoropropyl group, cyanomethyl group, γ -aminopropyl group, N-(β -aminoethyl)- γ -aminopropyl group, and so forth. From the standpoints of ease of synthesis or availability, or of the safety of the silicone compound, a methyl group, ethyl group, or phenyl group is preferred for industrial purposes.

[0076]

The silicone compound that is component C contains an aryl group (phenyl group) as an essential component among the R^1 groups. The aryl group content (phenyl group content) is preferably at least 20%. Below this amount, dispersibility in the polycarbonate-based resin will be poor, condensation between the aromatics will also be less apt to occur during burning, and the burning effect may decrease. It is particularly favorable for the aryl group content to be at least 50%. If the aryl group content is over 90%, volumetric hindrance between the aromatic groups will lower the spatial freedom of the organosiloxane molecules and prevent their free movement within the resin, and this may preclude a significant flame retardancy effect from being attained.

[0077]

Examples of R² include the methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group, and hexyl group. A methoxy group, ethoxy group, or propoxy group can be used to advantage as the alkoxy group because of their good reactivity and ease of handling in an industrial setting.

A characteristic of the present invention is that there is a dramatically synergistic effect on flame retardancy when a phosphoric ester is used together with one of the above-mentioned alkoxy group-containing organosiloxanes. The same effect cannot be achieved with either a phosphoric ester or an organosiloxane when added alone.

[0078]

It is believed that the alkoxy groups in the organosiloxane used in the present invention impart activity to the silicone compound, and therefore contribute to a synergistic flame retardant effect when used together with a phosphoric ester. Therefore, the value of b in the average compositional formula 1, that is, the number of moles of alkoxy groups per mole of silicon atoms, is preferably 0.2 to 2.4 ($0.2 \leq c[sic] \leq 2.4$), and even more preferably is between 0.4 and 2.2. If b is less than 0.2, the activity of the organosiloxane may be so low that an adequate flame retardant effect cannot be achieved, but if 2.4 is exceeded, the heat resistance of the organosiloxane itself may decrease, which would also lower the flame retardant effect.

[0079]

The R¹ content, that is, the value of a in formula 1, is preferably 0.2 to 2.7 ($0.2 \leq a \leq 2.7$), and even more preferably is between 0.2 and 2.4 (where $a + b < 3$). If a is too small, the organosiloxane will not disperse well into the polycarbonate-based resin composition, but if a is too large, the heat resistance of the organosiloxane itself may suffer, which may make it impossible to achieve excellent flame retardancy.

[0080]

The weight average molecular weight of the alkoxy group-containing organosiloxane serving as component C should be 300 to 6000, and preferably between 300 and 4000. If the molecular weight is too low, then the organosiloxane will tend to bleed onto the

molded article surface after mixing with the resin composition, so there may be a decrease in the flame retardant effect. If the molecular weight is too high, though, the dispersibility of the organosiloxane into the resin will be poor, and the organosiloxane will move around with difficulty, so there may again be a decrease the flame retardant effect.

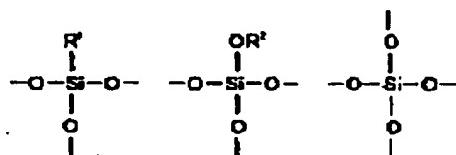
[0081]

It is preferable for the alkoxy group-containing organosiloxane used in the present invention to include a branched structure and contain substantially no silanol groups (SiOH). If even a small amount of silanol groups are contained, there may be pronounced agglomeration of the silicone itself, preventing flame retardancy from being achieved.

The term "branched structure" as used here means that three or four siloxane residues are bonded to a single silicon atom of the organosiloxane. More specifically, it refers to a case when any of the following structural units is included.

[0082]

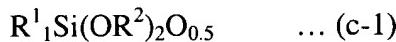
[Fifteenth Chemical Formula]



[0083]

(R¹ and R² are defined the same as in formula 1 above.)

It is preferable for the following structural unit (c-1) or (c-2) to be included in addition to the branched structure in the alkoxy group-containing organosiloxane used in the present invention.





(R^1 and R^2 are defined the same as in formula 1 above.)

The alkoxy group-containing organosiloxane may also include the following structural unit (c-3) or (c-4) in addition to the branched structure.

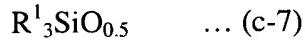
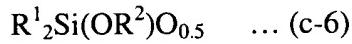
[0084]



(R^1 and R^2 are defined the same as in formula 1 above.)

The alkoxy group-containing organosiloxane used in the present invention may further include a bifunctional unit (c-5) in which two hydrocarbon groups are bonded to a single silicon atom, or monofunctional units (c-6) and (c-7) in which three hydrocarbon groups are bonded to a single silicon atom, as shown by the following formulas.

[0085]



(R^1 and R^2 are defined the same as in formula 1 above.)

The structural units expressed by these formulas (c-5) to (c-7) are contained in the organosiloxane in an amount of no more than 85 mol%, and preferably [no more than] 50 mol%, and even more preferably no more than 85 mol%. If a large amount of bifunctional or monofunctional units are included, the heat resistance and crosslinking activity of the organosiloxane may be lower, which would decrease the flame retardancy.

[0086]

This organosiloxane can be any such commercially available product, with no particular restrictions imposed thereon. The organosiloxane can also be manufactured by a known method. For instance, the targeted alkoxy group-containing organosiloxane can be manufactured by subjecting an organoalkoxysilane or an organochlorosilane capable for forming siloxane units to a hydrolysis and condensation reaction with an excess of water to prepare a silanol group-containing polyorganosiloxane, and then using a known

method to silylate the silanol groups in the silanol group-containing polyorganosiloxane thus obtained. A silazane compound or a chlorosilane compound can be used favorably in this silylation.

[0087]

The amount in which the organosiloxane of component C is compounded with the flame retardant resin composition of the present invention should be 0.05 to 10 weight parts, and preferably 1 to 8 weight parts, per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) or per combined 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin (A-2). If the amount of organosiloxane is less than 0.05 weight part, sufficient flame retardancy cannot be imparted, but exceeding 10 weight parts will have an adverse effect on the appearance and strength of the molded article. None of these organosiloxanes generates harmful gas when burned.

[0088]

If needed, the flame retardant resin composition pertaining to the present invention may further contain (D) an anti-drip agent, (E) a alkali (alkaline earth) metal salt of a perfluoroalkanesulfonic acid, or (F) an epoxy-based stabilizer.

Anti-drip agent (D)

The resin composition of the present invention includes an anti-drip agent. An anti-drip agent is an additive that serves to inhibit dripping during burning, and any known agent can be used. With the present invention, one that forms a fibril structure in the polycarbonate-based resin, typified by polytetrafluoroethylene (PTFE) and tetrafluoroethylene copolymers (such as a polytetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymer), is favorable because it inhibits dripping better.

[0089]

Of the various types of polytetrafluoroethylene (PTFE) available, one that has excellent dispersibility, such as one in which PTFE is emulsified and dispersed in a solution of water or the like, or one in which the PTFE has been encapsulated with a resin typified by polycarbonates and styrene-acrylonitrile copolymers, or a master batch of PTFE and a resin typified by polycarbonates and styrene-acrylonitrile copolymers, is

preferred because it will impart a good surface appearance to the molded article composed of the polycarbonate composition.

[0090]

A polyphenylene ether (PPE) may also be used together with the above-mentioned polytetrafluoroethylene as the anti-drip agent (D) in the present invention.

Furthermore, an inorganic anti-drip agent may be used together with the above-mentioned polytetrafluoroethylene as an anti-drip agent. Examples of inorganic anti-drip agents include silica, quartz, aluminum silicate, mica, alumina, aluminum hydroxide, calcium carbonate, talc, silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, titanium oxide, iron oxide, and carbon black.

[0091]

The anti-drip agent is added in an amount of 0.01 to 10 weight parts, and preferably 0.05 to 2 weight parts, and even more preferably 0.1 to 0.5 weight part, per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) when the polycarbonate-based resin (A-1) is used by itself, or per combined 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin other than a polycarbonate-based resin (A-2) when the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin other than a polycarbonate-based resin (A-2) are used together.

[0092]

Specific examples of commercially available PTFE include Teflon 30J (trademark of Mitsui DuPont Fluorochemical), Polyflon D-2C (trademark of Daikin Chemical Industries), and Aflon AD1 (trademark of Asahi Glass).

Alkali (alkaline earth) metal salt of a perfluoroalkanesulfonic acid (G) [sic]

A perfluoroalkanesulfonic acid is used as component E in the resin composition of the present invention.

[0093]

The alkali (alkaline earth) metal salt of a perfluoroalkanesulfonic acid is a sulfonic acid metal salt preferably having C₁ to C₁₉, and even more preferably C₄ to C₈, perfluoroalkane groups. Examples of alkali (alkaline earth) metals include sodium,

potassium, lithium, cesium, rubidium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, and barium. Of these, sodium and potassium are preferable, and potassium is especially good.

[0094]

Examples of this alkali (alkaline earth) metal salt of a perfluoroalkanesulfonic acid include a sodium salt of perfluorobutanesulfonic acid, a potassium salt of perfluorobutanesulfonic acid, a sodium salt of perfluoromethylbutanesulfonic acid, a potassium salt of perfluoromethylbutanesulfonic acid, a sodium salt of perfluoro-octanesulfonic acid, and a potassium salt of perfluoro-octanesulfonic acid, with potassium perfluorobutanesulfonate being particularly favorable.

[0095]

The alkali (alkaline earth) metal salt of a perfluoroalkanesulfonic acid (G)[sic] should be used in an amount of 0.01 to 3 weight parts, and preferably 0.01 to 0.1 weight part, and even more preferably 0.02 to 0.09 weight part, and more preferably still 0.03 to 0.08 weight part, per 100 weight parts polycarbonate.

Epoxy-based stabilizer (G)[sic]

An epoxy-based stabilizer (G)[sic] is added to the flame retardant resin composition pertaining to the present invention for the purpose of further enhancing hydrolysis resistance. Examples of this epoxy-based stabilizer include epoxidized soybean oil, epoxidized linseed oil, phenyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, t-butyl phenyl glycidyl ether, 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexyl carboxylate, 3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3',4'-epoxy-6'-methylcyclohexyl carboxylate, 2,3-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexyl carboxylate, 4-(3,4-epoxy-5-methylcyclohexyl)butyl-3',4'-epoxycyclohexyl carboxylate, 3,4-epoxycyclohexylethylene oxide, cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexyl carboxylate, 3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-6'-methylcyclohexyl carboxylate, bisphenol A diglycidyl ether, tetrabromobisphenol A glycidyl ether, a diglycidyl ester of phthalic acid, a diglycidyl ester of hexahydrophthalic acid, bis-epoxydicyclopentadienyl ether, bis-epoxyethylene

glycol, bis-epoxycyclohexyl adipate, butadiene diepoxide, tetraphenylethylene epoxide, octyl epoxyphthalate, epoxidized polybutadiene, 3,4-dimethyl-1,2-epoxycyclohexane, 3,5-dimethyl-1,2-epoxycyclohexane, 3-methyl-5-t-butyl-1,2-epoxycyclohexane, octadecyl-2,2-dimethyl-3,4-epoxycyclohexyl carboxylate, N-butyl-2,2-dimethyl-3,4-epoxycyclohexyl carboxylate, cyclohexyl-2-methyl-3,4-epoxycyclohexyl carboxylate, N-butyl-2-isopropyl-3,4-epoxy-5-methylcyclohexyl carboxylate, octadecyl-3,4-epoxycyclohexyl carboxylate, 2-ethylhexyl-3',4'-epoxycyclohexyl carboxylate, 4,6-dimethyl-2,3-epoxycyclohexyl-3',4'-epoxycyclohexyl carboxylate, 4,5-epoxytetrahydrophthalic anhydride, 3-t-butyl-4,5-epoxytetrahydrophthalic anhydride, diethyl-4,5-epoxy-*cis*-1,2-cyclohexyl dicarboxylate, and di-n-butyl-3-t-butyl-4,5-epoxy-*cis*-1,2-cyclohexyl dicarboxylate.

[0096]

Of these, an alicyclic epoxy resin is preferred, and 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexane carboxylate or bis-(3,4-epoxycyclohexyl) adipate is particularly favorable.

This alicyclic epoxy-based stabilizer is available as R-51 from Asahi Chemical Industries, or as Celoxide 2021P or Celoxide 2080 from Daicel Chemical Industries.

[0097]

The amount in which the epoxy-based stabilizer is compounded in the flame retardant resin composition of the present invention should be 0.01 to 10 weight parts, and preferably 0.1 to 5 weight parts, per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1) when the polycarbonate-based resin (A-1) is used by itself, or per combined 100 weight parts of (A-1) and (A-2) when the polycarbonate-based resin (A-1) and the thermoplastic resin (A-2) are used together. No improvement in hydrolysis resistance will be achieved if the amount of epoxy-based stabilizer is less than 0.01 weight part. If 10 weight parts is exceeded, though, there may be a drop in the mechanical strength of the molded article formed from the resin composition.

[0098]

Other components

The resin composition of the present invention may further contain a UV absorbent, a hindered phenol-based antioxidant, a parting agent, or the like. Examples of UV absorbents include benzotriazole-based UV absorbents, benzophenone-based UV absorbents, and salicylate-based UV absorbents.

[0099]

Known additives may also be added to the flame retardant resin composition pertaining to the present invention, to the extent that the properties thereof are not compromised, during the mixing or molding of the resin composition as dictated by the intended application. Examples include colorants (pigments and dyes such as carbon black and titanium oxide), fillers, reinforcing agents (glass fiber, carbon fiber, talc, clay, mica, glass flakes, milled glass, glass beads), lubricants, plasticizers, flame retardants, and fluidity improvers.

[0100]

There are no particular restrictions on the method for manufacturing the resin composition of the present invention, and any known method can be used. A melt mixing method is particularly favorable. A small amount of solvent may also be added in the manufacture of the resin composition.

Examples of the mixing apparatus include an extruder, a Banbury mixer, a roller, and a kneader, which can be operated continuously or in batches. There are no particular restrictions on the order in which the components are mixed.

[0101]

The flame retardant resin composition pertaining to the present invention has outstanding flame retardancy and does not drip when it does burn.

For example, the flame retardant resin composition pertaining to the present invention was used to produce a test piece with a thickness of 1/16 inch, this was tested according to the test method set forth in Bulletin 94 of the Underwriters' Laboratory Corporation, "Burn Test for Material Classification" (hereinafter referred to as UL-94), and the V

rating of UL-94 was given, whereupon the test piece passed the V-0 rating of UL-94. The various V rating criteria in UL-94 are summarized in Table 1 below.

[0102]

[Table 1]

Table 1

	V-0	V-1	V-2
Afterflame of each sample	10 seconds or less	30 seconds or less	30 seconds or less
Overall afterflame of 5 samples	50 seconds or less	250 seconds or less	250 seconds or less
Ignition of cotton by dripping	no	no	yes

[0103]

The flame retardant resin composition pertaining to the present invention can be molded into the desired shape using any molding method, such as injection molding, extrusion molding, or blow molding.

The molded article obtained in this manner will have excellent impact resistance, as well as high heat resistance, and furthermore will have excellent flame retardancy. Accordingly, a molded article of the resin composition of the present invention is suitable for the outer panels of office automation equipment and consumer electrical and electronic goods, housing materials, and electronic and electrical device parts.

[0104]

[Effect of the Invention]

Because it contains a specific silicone resin along with a specific phosphoric ester, the flame retardant resin composition of the present invention affords a high degree of flame retardancy without sacrificing impact resistance or moldability, and because it contains no flame retardant composed of chlorine, bromine, or the like, there is no danger that it will generate gas containing halogens originating in said flame retardant when burned, and therefore also provides excellent performance in terms of environmental protection.

Furthermore, if a specific epoxy-based stabilizer is added, it will enhance the hydrolysis resistance of the polycarbonate-based resin itself, making it possible to produce a molded article with superior coloring and impact resistance.

[0105]

Accordingly, this flame retardant resin composition is extremely useful in applications that demand high heat resistance, such as television sets, printers, copiers, facsimile machines, personal computers, and other such consumer electrical devices, housing materials and parts for office automation equipment, battery packs, liquid crystal reflectors, automotive interior materials, and so forth.

[0106]

[Examples]

The present invention will now be described in further detail through examples, but the present invention is not limited in any way by these examples.

Unless otherwise specified, all "parts" in the examples are weight parts, and all percentages are weight percent.

[0107]

The following compounds were used for the various components.

(1) Polycarbonate-based resin (PC):

Bisphenol A polycarbonate: Lexan (trademark of GE Plastics Japan); melt flow index measured at 300°C and a load of 1.2 kg: 12.3 g/10 minutes; intrinsic viscosity measured at 25°C in methylene chloride: 0.49 dL/g; viscosity average molecular weight (M_v): 21,760 (calculated value)

(2) ABS resin:

Santac AT-07 (trademark of A & L Japan); rubber content: 20%; MI: 2.5 g/10 minutes

(3) Silicone:

Two silicones were used.

(C-1): compositional formula Ph_{1.1}(CH₃)_{0.6}Si(OCH₃)_{0.7}O_{0.8} (Mw = 900)

(C-2): compositional formula $(\text{CH}_3)_{1.0}\text{Si}(\text{OCH}_3)_{0.7}\text{O}_{1.2}$ ($M_w = 1200$)

(Ph is a phenyl group.)

(4) Phosphoric ester compound:

Bisphenol A-tetraphenyl phosphate (BPADP), CR741S (trademark of Daihachi Chemical)

(5) Polytetrafluoroethylene (PTFE):

Polyflon D-2C (trademark of Daikin Chemical Industries). PTFE emulsified and dispersed in water, with a PTFE content of 60%. Polyflon D-2C was added in an amount of 0.5% with respect to the polycarbonate-based resin, and the actual PTFE added was 0.3%. The water was volatilized during the resin composition preparation.

(6) Epoxy-based stabilizer:

3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexanecarboxylate (Celoxide 2021P, trademark of Daicel Chemical Industries)

[0108]

[Example 1]

90 weight parts polycarbonate 90, 10 weight parts ABS resin, 1 weight part phosphoric ester, 1 weight part alkoxy group-containing organosiloxane (C-1), and 0.5 weight part PTFE were mixed and put in a twin-screw extruder made by The Japan Steel Works, Ltd. The mixture was extruded at a screw speed of 300 rpm and a barrel temperature of 240 to 250°C, and was cut off at a specific length to manufacture pellets. These pellets were used in the injection molding of a test piece of a specific size from a 100-ton injection molding machine at a barrel temperature of 260°C and a mold temperature of 50°C. The molded article thus obtained (1.6 mm in thickness) was subjected to the flame retardancy test set forth in UL-94. The burn time is the combined burn time for five samples.

[0109]

Impact resistance was evaluated by measuring the 1/8-inch notched Izod impact strength according to ASTM D256. The deflection temperature under load (HDT) was

measured using a 127 × 12.7 × 6.4 mm test piece, at a load of 18.6 kg and a temperature elevation rate of 2°C/minute according to ASTM D648.

These results are given in Table 2.

[0110]

[Examples 2 to 4]

Other than using the compositions shown in Table 2, pellets were produced and characteristics evaluated in the same manner as in Example 1.

These results are given in Table 2.

[0111]

[Comparative Examples 1 to 5]

Other than using the compositions shown in Table 2, pellets were produced and characteristics evaluated in the same manner as in Example 1.

These results are given in Table 2.

[0112]

Table 2

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Comparative Example 1					
Polycarbonate (A-1)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
ABS(A-8)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
BPABP	3	4	5	5	4		3	4	4	5
Organosiloxane (C-1)	1	1	1	0.5		4				
Organosiloxane (C-2)										
PTFE(D)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Epoxy-based stabilizer (E)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Impact resistance: Izod (kg · cm/cm)	85	80	80	80	80	85	85	80	80	80
Deflection temperature under load (°C)	115	112	109	110	112	122	115	113	110	
Burn time of 1.5 mm thick sample (UL 94; sec)	36	11	9	30	80	150	80	75	75	88
UL rating	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-2	V-1	V-1	V-1	V-1

[0113]

As is clear from Table 2, the flame retardant resin compositions of Examples 1 to 4 have high impact resistance and excellent heat resistance and flame retardancy. In contrast, there is almost no flame retardancy effect when a phosphoric ester is used together with a silicone that contains no phenyl groups, as in Comparative Example 1. Also, the resin compositions have inadequate flame retardancy when just silicone

containing phenyl groups is added (Comparative Example 2) and when just BPADP is added, as in Comparative Examples 3 to 5.

[0114]

Therefore, it can be seen that when a phosphoric ester is used together with a specific silicone, there is a synergistic effect on flame retardancy, and a resin composition with extremely high flame retardancy is obtained.

All of the resin compositions, both in the examples and comparative examples, exhibited high hydrolysis resistance.

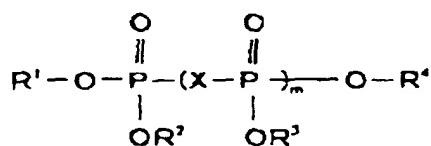
[Document Title] Abstract

[Abstract]

[Object] To provide a flame retardant resin composition having high flame retardant, excellent impact resistance, and a high degree of flame retardancy.

[Means for Solution] A polycarbonate-based flame retardant resin composition, containing (A-1) a polycarbonate-based resin; (B) a phosphoric ester expressed by the following formula:

[First Chemical Formula]



(where R¹, R², R³, and R⁴ are each independently a C₁ to C₃₀ hydrocarbon; X is a C₁ to C₃₀ divalent organic group that may contain an oxygen atom and/or a nitrogen atom; and m is an integer from 0 to 5); and (C) an alkoxy group-containing organosiloxane expressed by the average compositional formula R¹_aSi(OR²)_bO_{(4-a-b)/2} (where R¹ is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group containing an aryl group as an essential component; R² is a substituted or unsubstituted univalent hydrocarbon group; R¹ and R² may be the same as or different from each other; 0.2 ≤ a ≤ 2.7; 0.2 ≤ b ≤ 2.4; and a + b < 3), said phosphoric ester (B) being contained in an amount of 0.5 to 20 weight parts and said alkoxy group-containing organosiloxane (C) in an amount of 0.05 to 20 weight parts per 100 weight parts of the polycarbonate-based resin (A-1).

[Selected Figure] none

受領書

平成12年12月 4日

特許庁長官

識別番号 100081994

氏名(名称) 鈴木 俊一郎 殿

提出日 平成12年12月 4日

以下の書類を受領しました。

項目番号	書類名	整理番号	受付番号	出願番号通知(事件の表示)
------	-----	------	------	---------------

1 特許願 QS-763P010 50001562632 特願2000-369113

以上

8CJ-12659*Cycology*

【書類名】 特許願

【整理番号】 QS-763P010

【提出日】 平成12年12月4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2 日本ジーイープラスチックス株式会社内

【氏名】 馬 石 平

【特許出願人】

【識別番号】 390000103

【氏名又は名称】 日本ジーイープラスチックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畠 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

整理番号=Q S - 7 6 3 P 0 1 0

提出日 平成12年12月4日
特願2000-369113 頁： 2/ 2

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9816429

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

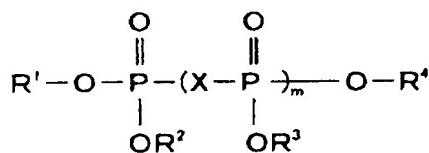
【発明の名称】 難燃性樹脂組成物およびその成形品

【特許請求の範囲】

【請求項1】

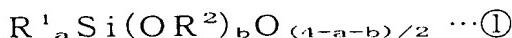
- (A-1) ポリカーボネート系樹脂と、
 (B) 下記式で表されるリン酸エステルと、

【化1】



(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に炭素原子数1～30の炭化水素を示す。Xは、酸素原子および／または窒素原子を含んでもよい炭素原子数1～30の2価の有機基である。mは0～5の整数を示す。)

(C) 下記平均組成式で表されるアルコキシ基含有オルガノシロキサンとを含み、かつ



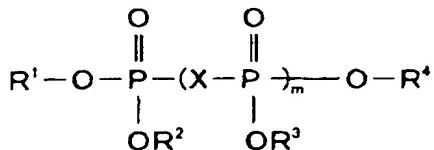
(式中、R'は必須成分としてアリール基を含む置換または非置換の1価炭化水素基を表し、R²は置換または非置換の1価炭化水素基を表し、R'1とR²とは互いに同一であっても異なっていてもよい。また、0.2≤a≤2.7、0.2≤b≤2.4、a+b<3の範囲にある。)

ポリカーボネート系樹脂(A-1)100重量部に対して、リン酸エステル(B)を0.5～20重量部の量で、アルコキシ基含有オルガノシロキサン(C)を0.05～10重量部の量で含むことを特徴とするポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項2】

- (A-1) ポリカーボネート系樹脂と、
 (A-2) ポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂と
 (B) 下記式で表されるリン酸エステルと、

【化2】



(式中、R'、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に炭素原子数1～30の炭化水素を示す。Xは、酸素原子および／または窒素原子を含んでもよい炭素原子数1～30の2価の有機基である。mは0～5の整数を示す。)

(C) 下記平均組成式で表されるアルコキシ基含有オルガノシロキサンとを含み、かつ



(式中、R'は必須成分としてアリール基を含む置換または非置換の1価炭化水素基を表し、R²は置換または非置換の1価炭化水素基を表し、R'とR²とは互いに同一であっても異なっていてもよい。また、0.2 ≤ a ≤ 2.7、0.2 ≤ b ≤ 2.4、a + b < 3の範囲にある。)

ポリカーボネート系樹脂(A-1)とポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂(A-2)との合計100重量部に対して、リン酸エステル(B)を0.5～20重量部の量で、アルコキシ基含有オルガノシロキサン(C)を0.05～10重量部の量で含むことを特徴とするポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項3】

前記リン酸エステルが、ビスフェノールA-テトラフェニルジホスフェート(B-PADP)またはビスフェノールAテトラクレジルジホスフェートであることを特徴とする請求項1または2に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項4】

アルコキシ基含有オルガノシロキサン(C)の重量平均分子量が300～600の範囲にある請求項1または2に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項5】

アルコキシ基含有オルガノシロキサン(C)が分岐構造を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項6】

アルコキシ基含有オルガノシロキサン（C）が実質的にシラノール基（S i O H）を含んでいないことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項7】

アルコキシ基含有オルガノシロキサン（C）のR¹が、メチル基、エチル基またはフェニル基であり、かつフェニル基含有率が20%以上である請求項1～6のいずれか1項に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項8】

アルコキシ基含有オルガノシロキサン（C）のR²が、メチル基、エチル基であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項9】

熱可塑性樹脂（A-2）が、

(a)芳香族ビニル単量体成分を重合体の構成成分として含む重合体；

(a)芳香族ビニル単量体成分および(b)シアノ化ビニル単量体成分を共重合体の構成成分として含む共重合体；

(a)芳香族ビニル単量体成分、(b)シアノ化ビニル単量体成分および(c)ゴム質重合体を共重合体の構成成分として含む共重合体；

芳香族ポリエステル；

ポリフェニレンエーテル；

ポリエーテルイミド；および

ポリフェニレンサルファイド

からなる群より選択される1種以上の樹脂であることを特徴とする請求項2に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項10】

熱可塑性樹脂（A-2）が、ABS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂、AAS樹脂およびポリスチレン樹脂からなる群より選択される1種以上の樹脂であることを特徴とする請求項9に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項11】

さらに、(D) ドリップ防止剤を、ポリカーボネート系樹脂(A-1) 100重量部、またはポリカーボネート系樹脂(A-1)と熱可塑性樹脂(A-2)との合計100重量部に対して、0.01～10重量部の量で含むことを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項12】

前記ドリップ防止剤がポリテトラフルオロエチレン(PTFE)であることを特徴とする請求項11に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項13】

さらに、(E) パーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ(土類)金属塩を、ポリカーボネート系樹脂(A-1) 100重量部に対して、またはポリカーボネート系樹脂(A-1)と熱可塑性樹脂(A-2)との合計100重量部に対して、0.01～3重量部の量で含むことを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項14】

さらに(F) エポキシ系安定剤を、ポリカーボネート系樹脂(A-1) 100重量部に対して、またはポリカーボネート系樹脂(A-1)と熱可塑性樹脂(A-2)との合計100重量部に対して、0.01～5重量部の量で含むことを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項15】

前記エポキシ系安定剤(F)が、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、またはビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペートであることを特徴とする請求項14に記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項16】

請求項1～15のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物から成形されてなる電気電子機器部品。

【請求項17】

請求項1～15のいずれか1項に記載の難燃性樹脂組成物からなる成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、ポリカーボネート系樹脂を含む難燃性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、テレビ、プリンター、コピー機、ファクシミリ、パソコンなどの家電機器、OA機器のハウジング材および部品、バッテリーパック、液晶の反射板、自動車の内装用材料などの高い耐熱性とともに耐加水分解性、耐衝撃性が要求される用途において有用な難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

ポリカーボネート樹脂または他の熱可塑性樹脂とのアロイ系の樹脂は、耐衝撃性、耐熱性および電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックとして電気・電子・OA分野を始め、広範な分野にて使用されている。これら電気・電子・OAの分野では、パーソナルコンピュータ外装部品のように高度な難燃性(UL 94 V)や耐衝撃性が要求される。

【0003】

従来、これらの樹脂組成物の難燃性を向上するために、臭素化ビスフェノールAのカーボネート誘導体のオリゴマーあるいはポリマーを、ポリカーボネートに多量に配合する方法が採用されていた。しかしながら、臭素化ビスフェノールAのカーボネート誘導体のオリゴマーあるいはポリマーを難燃剤として多量に配合すると、確かにポリカーボネート樹脂の難燃性は向上するものの、耐衝撃性が低下して、成形品に割れが発生しやすいという問題があった。また、臭素を含む多量のハロゲン系化合物を配合するため、燃焼時に当該ハロゲンを含むガスが発生する懸念もあり、環境面でも塩素、臭素などのハロゲンを含有しない難燃剤の使用が望まれていた。

【0004】

ハロゲンを含まない難燃剤としては、リン酸エステルとシリコーン樹脂が知られている。たとえば、特公昭62-25706号公報には、ポリカーボネート系

樹脂の難燃性を改良するためにリン酸エステルを添加することが提案されている。しかしながら、これらの樹脂組成物の難燃性を高めるには、リン酸エステルを大量に添加する必要があり、その結果、樹脂成形体の耐熱性や耐衝撃性が低下するという問題があった。

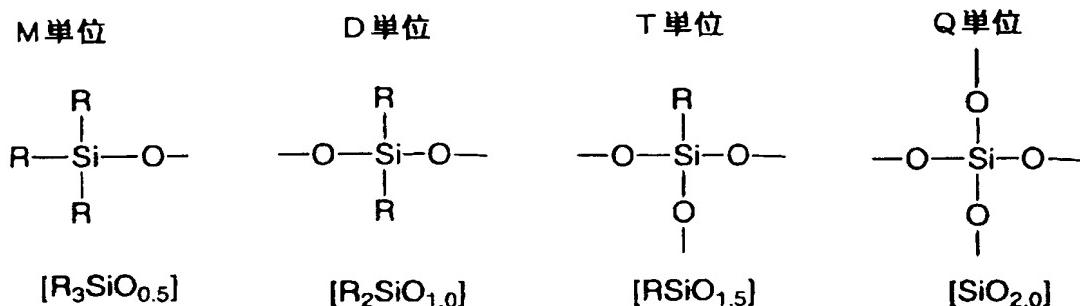
【0005】

これに対して、シリコーン樹脂は、耐熱性が高く、燃焼時に有害ガスが発生せず、しかもシリコーン樹脂自体の安全性も高いため、ポリカーボネート系樹脂の難燃剤として使用されるようになっている。

難燃剤としてのシリコーン化合物は、以下に示す4つのシロキサン単位（M単位、D卖位、T卖位、Q卖位）の少なくともいずれかが重合してなるポリマーである。

【0006】

【化3】



【0007】

たとえば特公昭62-60421号公報には、T卖位を80重量%以上含有するシリコーン樹脂を熱可塑性樹脂に添加した難燃性樹脂組成物が開示されている。特開平5-86295号公報ではポリカーボネートなどの合成樹脂に、T卖位を30~99モル%、D卖位を0~80モル%、M卖位を1~70モル%、Q卖位を0~50モル%で含むシリコーン樹脂を添加した難燃性樹脂組成物が開示されている。

【0008】

しかしながら、これらの公報に記載されたシリコーン樹脂を単独で添加しても、大きな難燃効果を持つものは極めて少なく、また電気電子機器関係の厳しい難

燃基準を満たすためにはシリコーン樹脂を多量に添加する必要があり、その結果、プラスチックスの成形性、混練性および他の必要特性に悪影響が生じることがあり、さらにはコスト的に不利であるため、実用的ではなかった。

【0009】

そこで、シリコーン化合物自体の難燃効果を向上させ、かつシリコーン化合物の添加量も削減する試みとして、シリコーン化合物と金属塩とを併用する方法も提案されている。たとえば、特開昭56-100853号公報には、ポリカーボネートなどの重合体に、D単位から構成されるシリコーンと炭素数14~20のカルボン酸のIIa族金属塩を配合した難燃性樹脂組成物が開示され、特公平3-48947号公報には、M単位とQ単位とから構成されるシリコーン樹脂を、他のシリコーン樹脂およびカルボン酸のIIa族金属塩とともに配合した難燃性組成物が開示されている。しかしながら、シリコーン化合物と金属塩とを併用しても、難燃性の面で効果に劣るため、充分な難燃効果を得るにはシリコーン樹脂の添加量を多くしたり、水酸化アルミニウムなどの無機難燃性充填材やハロゲンおよびリン化合物を併用することが必要であった。

【0010】

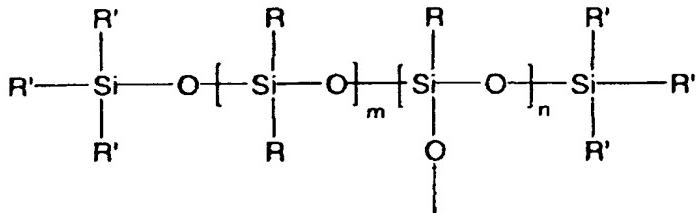
このように、シリコーン樹脂を難燃剤として添加する場合、添加量を多くしないと充分な難燃効果が得られず、添加量を多くすると樹脂組成物の成形性、成形品の外観や機械的強度などの諸物性が大幅に低下してしまったり、シリコーン樹脂は、それ自体が高価であるため、ポリカーボネート系樹脂に配合したときに、材料コストが高くなってしまうという問題があり、このためより難燃効果の大きいシリコーン樹脂添加剤、またはシリコーン樹脂と併用して効果を向上させられる添加剤の開発が望まれていた。

【0011】

さらにまた、特開平10-139964号公報には、分子量（重量平均分子量）が10000~270000の範囲にあり、下記式で表されるD単位とT単位とを含むシリコーン樹脂を、芳香族系ポリカーボネートに配合した難燃性樹脂組成物が提案されている。

【0012】

【化4】



【0013】

また、特開平11-140294号公報には、T単位を50～90モル%含有し、D単位を10～50モル%含有し、フェニル基を全有機置換基の中80モル%以上含有しているシリコーン樹脂が、芳香族ポリカーボネート樹脂に配合された難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が提案されている。

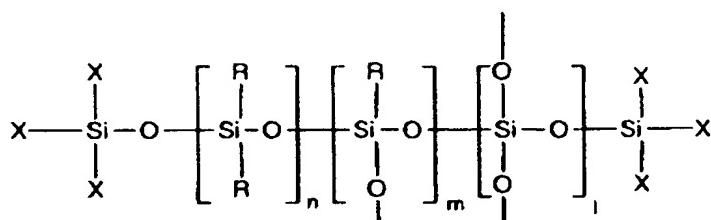
しかしながら、特開平10-139964号公報、特開平11-140294号公報に記載された難燃性ポリカーボネート組成物では、燃焼時間が長く、かつドリップ性が不十分であり、実際に広く評価されているUL94に基づく燃焼性試験における難燃性がまだ不充分であった。

【0014】

さらにまた、特開平11-217494号公報には、下式で表される構造、すなわちD単位を主要構成単位とし、D単位とともにT単位および／またはQ単位とから構成され、かつ有機官能基として芳香族基を有するシリコーン化合物と、芳香族硫黄化合物の金属塩と、含フッ素ポリマーとを、ポリカーボネート樹脂に配合した難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。

【0015】

【化5】



【0016】

(式中、RおよびXは有機官能基を示す。)

しかしながら、この特開平11-217494号に記載されている難燃性樹脂組成物で

は、使用するシリコーン樹脂の分子量が大きく、ポリカーボネート系樹脂へ分散するのが難しく、十分な難燃性を発揮しにくいという欠点もあった。

また、特開平11-222559号公報には、芳香族ポリカーボネート樹脂のように分子中に芳香環を含む合成樹脂：100重量部と、組成式 $R^{1m}R^{2n}Si(O R^3)_p(OH)_qO_{(4-m-n-p-q)/2}$ （式中、R¹はフェニル基、R²は炭素数1～6のフェニル基を除く1価炭化水素基、R³は炭素数1～4の1価炭化水素基を示し、 $0.5 \leq m \leq 2.0$ 、 $0 \leq n \leq 0.9$ 、 $0.42 \leq p \leq 2.5$ 、 $0 \leq q \leq 0.35$ 、 $0.92 \leq m+n+p+q \leq 2.8$ の範囲である。）で表されるフェニル基およびアルコキシ基含有オルガノシロキサン：0.1～10重量部を含有してなる難燃性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、このようなシリコーンを単独で含むものは、樹脂組成物の難燃性が不充分であり、特にOH基を有するシリコーンは、ポリカーボネート系樹脂組成に混合する際に、凝集しやすく、樹脂に対する分散性が悪いので、充分な難燃性を発揮することが困難であった。

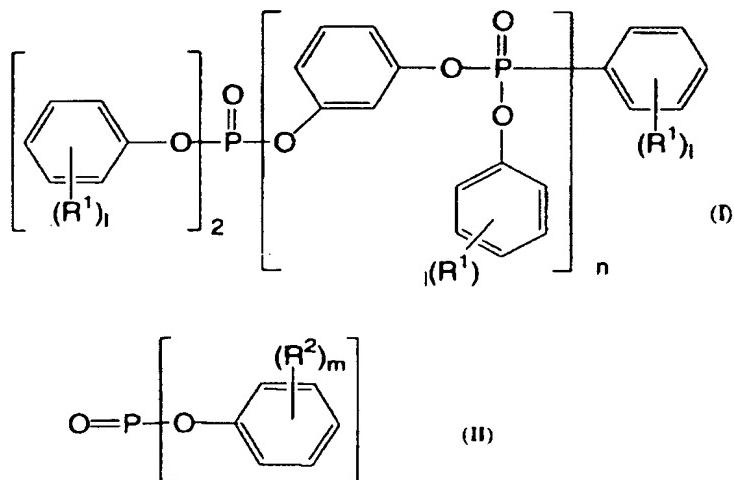
【0017】

さらにまた、特開平8-225737号公報には、（A）熱可塑性芳香族ポリカーボネートと、（B）（B-1）スチレン、α-メチルスチレン、環がアルキル置換されているスチレン、アクリル酸C₁-C₈-アルキル、メタアクリル酸C₁-C₈-アルキルまたはそれらの混合物と、（B-2）アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸C₁-C₈-アルキル、メタアクリル酸C₁-C₈-アルキル、無水マレイン酸、N置換マレイン酸イミド、酢酸ビニルまたはそれらの混合物との熱可塑性コポリマーおよび／または（B-3）熱可塑性ポリアルキレンテレフタレートとから成るコポリマーまたは重縮合物、（C）スチレン、α-メチルスチレン、環がアルキル置換されているスチレン、アクリル酸C₁-C₈-アルキル、メタアクリル酸C₁-C₈-アルキルまたはそれらの混合物と、（C）アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸C₁-C₈-アルキル、メタアクリル酸C₁-C₈-アルキル、無水マレイン酸、N置換マレイン酸イミドまたはそれらの混合物とを、ガラス転移温度TG≤10°Cのゴム上にグラフト化させたグラフトポリマーと、（D） $R_xSi(OR')_yO_{(4-x-y)/2}$ [式中、Rは、任意にこれ自身が置換されていてもよい一価の炭化水素基を表すが、特にメチルまたはフェニ

ル基を表し、R'は、アルキル基または水素基であり、xは、0.75から1.75の値を有し、そしてyは、0.0001から0.5の値を有する]で表されるヒドロキシル含有シリコーン樹脂であって、このシリコーン樹脂が式 $\text{SiO}_{4/2}$ 、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ および/または $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ で表される単位で構成されているシリコーン樹脂と、(E)下記式で表されるリン系化合物とを含む熱可塑性成形用コンパンドが開示されている。

【0018】

【化6】



【0019】

(式中、nは、1から5の整数を表し、R'は、メチル基を示し、1は0から5の数を表す。R²は、メチル基を示し、mは0から5の整数を表す。)

しかしながら、このような特開平8-225737号公報に記載された樹脂組成物では、分子量の高いヒドロキシル基(Si-OH)を含むシリコーン樹脂を用いているので、難燃性が不充分であり、難燃性を達成するには、大量のリン酸エステルを使用しなければならないという問題点があった。

【0020】

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、ポリカーボネート系樹脂または他の熱可塑性樹脂とのブレンド物に、特定のリン酸エステルと特定組成式で表されるアルコキシ基含有オルガノシロキサンを併用することにより、樹脂組成物の難燃性が飛躍的に高くなることを見出した。特に、スチレン-ブタ

ジエン系のような他の熱可塑性樹脂とのブレンド物に、少量のリン酸エステルとアルコキシ基含有オルガノシロキサンとを併用することにより、そのブレンド物の流動性、耐衝撃性、耐熱性等の特性を維持しながら、高いレベルの難燃性を達成することを実現し、本発明を完成するに至った。

【0021】

【発明の目的】

本発明は、耐熱性が高く、耐衝撃性に優れ、しかも難燃性に優れた難燃性樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0022】

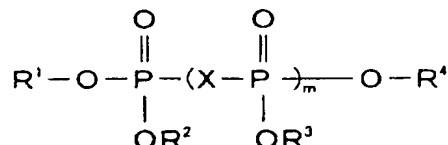
【発明の概要】

本発明に係る難燃性樹脂組成物は、

- (A-1) ポリカーボネート系樹脂と、
- (B) 下記式で表されるリン酸エステルと、

【0023】

【化7】



【0024】

(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に炭素原子数1～30の炭化水素を示す。Xは、酸素原子および／または窒素原子を含んでもよい炭素原子数1～30の2価の有機基である。mは0～5の整数を示す。)

(C) 下記平均組成式で表されるアルコキシ基含有オルガノシロキサンとを含み、かつ



(式中、R¹は必須成分としてアリール基を含む置換または非置換の1価炭化水素基を表し、R²は置換または非置換の1価炭化水素基を表し、R¹とR²とは互いに同一であっても異なっていてもよい。また、0.2 ≤ a ≤ 2.7、0.2 ≤ b ≤ 2.4、a + b < 3の範囲にある。)

ポリカーボネート系樹脂(A-1)100重量部に対して、リン酸エステル(B)を0.5~20重量部の量で、アルコキシ基含有オルガノシロキサン(C)を0.05~10重量部の量で含むことを特徴としている。

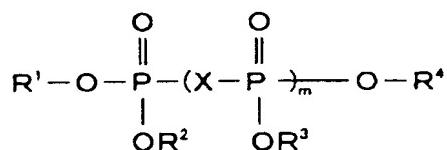
【0025】

また本発明に係るポリカーボネート系難燃性樹脂組成物は、

- (A-1) ポリカーボネート系樹脂と、
- (A-2) ポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂と
- (B) 下記式で表されるリン酸エステルと、

【0026】

【化8】



【0027】

(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に炭素原子数1~30の炭化水素を示す。Xは、酸素原子および/または窒素原子を含んでもよい炭素原子数1~30の2価の有機基である。mは0~5の整数を示す。)

(C) 下記平均組成式で表されるアルコキシ基含有オルガノシロキサンとを含み、かつ



(式中、R¹は必須成分としてアリール基を含む置換または非置換の1価炭化水素基を表し、R²は置換または非置換の1価炭化水素基を表し、R¹とR²とは互いに同一であっても異なっていてもよい。また、0.2≤a≤2.7、0.2≤b≤2.4、a+b<3の範囲にある。)

ポリカーボネート系樹脂(A-1)とポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂(A-2)との合計100重量部に対して、リン酸エステル(B)を0.5~20重量部の量で、アルコキシ基含有オルガノシロキサン(C)を0.05~10重量部の量で含むことを特徴としている。

【0028】

前記リン酸エステルとしては、ビスフェノールA-テトラフェニルホスフェート(BPADP)またはビスフェノールAテトラクレジルジホスフェートが好ましい。

アルコキシ基含有オルガノシロキサン(C)は、重量平均分子量が300~6000の範囲にあり、分岐構造と芳香族基を含み、かつ実質的にシラノール基(SiOH)を含んでいないことが好ましい。

【0029】

熱可塑性樹脂(A-2)が、

(a)芳香族ビニル単量体成分を重合体の構成成分として含む重合体；

(a)芳香族ビニル単量体成分および(b)シアノ化ビニル単量体成分を共重合体の構成成分として含む共重合体；

(a)芳香族ビニル単量体成分、(b)シアノ化ビニル単量体成分および(c)ゴム質重合体を共重合体の構成成分として含む共重合体；

芳香族ポリエステル；

ポリフェニレンエーテル；

ポリエーテルイミド；および

ポリフェニレンサルファイド

からなる群より選択される1種以上の樹脂が好ましい。

【0030】

この熱可塑性樹脂(A-2)は、ABS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂、AAS樹脂およびポリスチレン樹脂からなる群より選択される1種以上の樹脂が好ましい。

本発明に係る難燃性樹脂組成物には、さらに、(D)ドリップ防止剤を、ポリカーボネート系樹脂(A-1)100重量部、またはポリカーボネート系樹脂(A-1)と熱可塑性樹脂(A-2)との合計100重量部に対して、0.01~10重量部の量で含んでいることが好ましい。このようなドリップ防止剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が好適である。

【0031】

本発明に係る難燃性樹脂組成物では、さらにまた(E)パーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ(土類)金属塩を、ポリカーボネート系樹脂(A-1)100重

量部に対して、またはポリカーボネート系樹脂(A-1)と熱可塑性樹脂(A-2)との合計100重量部に対して、

0.01～3重量部の量で含んでいてよい。

【0032】

さらに(F)エポキシ系安定剤を、

ポリカーボネート系樹脂(A-1)100重量部に対して、またはポリカーボネート系樹脂(A-1)と熱可塑性樹脂(A-2)との合計100重量部に対して、

0.01～5重量部の量で含んでいてよい。

前記エポキシ系安定剤は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、またはビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペートが好ましい。

【0033】

本発明に係る電気電子機器部品は、前記難燃性樹脂組成物から成形されてなることを特徴としている。また、本発明に係るハウジング材は、前記難燃性樹脂組成物から成形されてなることを特徴としている。

【0034】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に難燃性樹脂組成物について説明する。

本発明に係る難燃性樹脂組成物は、(A-1)ポリカーボネート系樹脂、または(A-1)ポリカーボネート系樹脂と(A-2)熱可塑性樹脂と、(B)リン酸エステルと、(C)アルコキシ基含有オルガノシロキサンとを含むことを特徴としている。

【0035】

[ポリカーボネート系樹脂(A-1)]

本発明において使用されるポリカーボネート系樹脂(A-1)は、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とを反応させて得られる芳香族ホモポリカーボネートまたは芳香族コポリカーボネートである。

カーボネート系樹脂は、一般に、下記式(1)で示される繰り返し構造単位を有するものである。

【0036】

【化9】



【0037】

(上記式中、Aは芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される2価の残基である。)

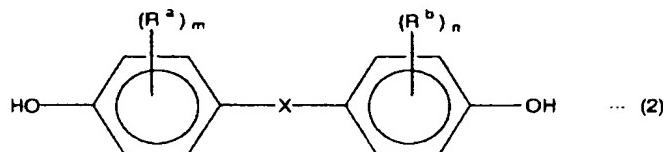
芳香族ジヒドロキシ化合物としては、官能基であるヒドロキシ基を2個含有し、各ヒドロキシ基が芳香核の炭素原子に直接接合した単核または多核の芳香族化合物が挙げられる。

【0038】

芳香族ジヒドロキシ化合物として具体的には、下記式(2)で表されるビスフェノール化合物が例示される。

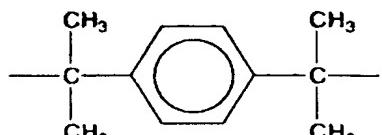
【0039】

【化10】



(式中、R^a、R^bは、ハロゲン原子または1価の炭化水素基でありこれらは同一であっても、異なっていてもよい。m、nは0～4の整数である。)

Xは、 $\begin{array}{c} \text{R}^c \\ | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \\ \text{R}^d \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{R}^c \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^d \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{R}^c \\ | \\ -\text{C}- \\ || \\ \text{R}^e \end{array}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または



であり、

【0040】

R^cおよびR^dは水素原子または1価の炭化水素基であり、R^cとR^dとで環構造を形成してもよく、R^eは2価の炭化水素基である。)

このような式(2)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物として、具体的には

、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタ
ン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(いわゆるビスフェノールA)
、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)
オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキ
シ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)
プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパン、2,2-(4-ヒド
ロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)ア
ルカン類；1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-(4-ヒドロキ
シフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン
類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル
フェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類；4,4'-ジヒドロキシ
ジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルスルフィド
などのジヒドロキシジアリールスルフィド類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルス
ルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどの
ジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4,4'-ジヒドロキシジフェニルホ
ン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキ
シジアリールスルホン類などを挙げることができるが、これらに限定されるもので
はない。

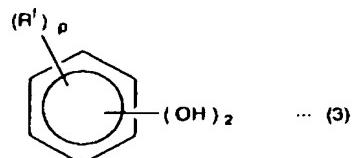
【0041】

これら芳香族ジヒドロキシ化合物のうち、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニ
ル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましく用いられる。

また、上記式(2)以外の芳香族ジヒドロキシ化合物として、下記式(3)で
表される芳香族ジヒドロキシ化合物を使用することもできる。

【0042】

【化11】



【0043】

(ここで、R¹はそれぞれ独立して、炭素数1～10個の炭化水素基、該炭化水素基の1以上がハロゲン原子で置換されたハロゲン化炭化水素基、またはハロゲン原子であり、pは0～4の整数である)

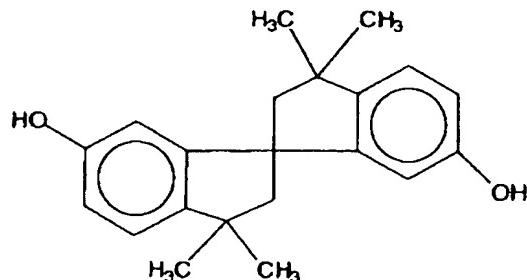
このような化合物としては、たとえばレゾルシン；および3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-t-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、2,3,4,6-テトラフルオロレゾルシン、2,3,4,6-テトラブロモレゾルシンなどの置換レゾルシン；カテコール；ヒドロキノン、および3-メチルヒドロキノン、3-エチルヒドロキノン、3-プロピルヒドロキノン、3-ブチルヒドロキノン、3-t-ブチルヒドロキノン、3-フェニルヒドロキノン、3-クミルヒドロキノン、2,3,5,6-テトラメチルヒドロキノン、2,3,5,6-テトラ-t-ブチルヒドロキノン、2,3,5,6-テトラフルオロヒドロキノン、2,3,5,6-テトラブロモヒドロキノンなどの置換ヒドロキノンなどが挙げられる。

【0044】

また、上記式(2)以外の芳香族ジヒドロキシ化合物として、次式

【0045】

【化12】



【0046】

で表される2,2,2',2'-テトラヒドロ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビ-[1H-インден]-7,7'-ジオールを用いることもできる。

これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で用いてもよく、また、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、ポリカーボネートは、線状のものであっても、分岐を有するものであつ

てもよい。また線状ポリカーボネートと分岐状ポリカーボネートのブレンド物あってもよい。

【0047】

このような分岐ポリカーボネートは、多官能性芳香族化合物を芳香族ジヒドロキシ化合物およびカーボネート前駆体と反応させることにより得られる。このような多官能性芳香族化合物の代表例は、米国特許明細書第3,028,385号、第3,334,154号、第4,001,124号および第4,131,576号に記載されており、具体的には、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2',2"-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、 α -メチル- α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジエチルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン-2、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、2,2-ビス-[4,4-(4,4'-ジヒドロキシフェニル)-シクロヘキシル]-プロパン、トリメリット酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸などが挙げられる。これらのうち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどが好ましく用いられる。

【0048】

このポリカーボネート系樹脂の塩化メチレン中、25°Cで測定した固有粘度は、特に制限されるものではなく、目的とする用途、および成形性を鑑み適宜選択されるが、通常、0.26 dl/g以上、好ましくは0.30 dl/g～0.98 dl/g、さらに好ましくは0.34 dl/g～0.64 dl/gの範囲にあり、粘度平均分子量に換算した場合、通常、10000以上、好ましくは12000～50000、さらに好ましくは14000～30000の範囲にあることが望ましい。また、複数の異なる固有粘度のポリカーボネート樹脂を混合して使用できる。なお粘度平均分子量(M_v)は、塩化メチレン中、20°Cで固有粘度(極限粘度[η])を測定し、マークフウィンク(Mark-Houwink)の粘度式：

$$[\eta] = K \times (M_v)^a \quad (K = 1.23 \times 10^{-4}, a = 0.83)$$

を用いて、計算によって求めた。

【0049】

本発明で使用されるポリカーボネート系樹脂は、公知の製造方法によって製造される。たとえば、

①芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体（たとえば炭酸ジエステル）とを溶融状態でエステル交換反応させて、ポリカーボネートを合成する方法（溶融法）、

②溶液中で芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体（たとえばホスゲン）とを反応させる方法（界面法）などが挙げられる。

【0050】

これらの製造法については、たとえば特開平2-175723号公報、特開平2-124934号公報、米国特許第4,001,184号明細書、同第4,238,569号明細書、同第4,238,597号明細書、同第4,474,999号明細書などに記載されている。

本発明では、このようなポリカーボネート系樹脂(A-1)とともにポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂(A-2)を使用してもよい。

【0051】**[ポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂 (A-2)]**

本発明では、上記ポリカーボネートとともにポリカーボネート系樹脂以外の熱可塑性樹脂（単に、熱可塑性樹脂という）が含まれていてもよい。熱可塑性樹脂(A-2)としては、ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂を特に制限無く使用することができるが、好適には、

- ①(a) 芳香族ビニル単量体成分を重合体の構成成分として含む重合体；
- ②(a) 芳香族ビニル単量体成分および(b) シアン化ビニル単量体成分を共重合体の構成成分として含む共重合体；
- ③(a) 芳香族ビニル単量体成分、(b) シアン化ビニル単量体成分および(c) ゴム質重合体を共重合体の構成成分として含む共重合体；
- ④芳香族ポリエステル；
- ⑤ポリフェニレンエーテル；
- ⑥ポリエーテルイミド；および
- ⑦ポリフェニレンサルファイド

からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂である。

【0052】

上記に示した樹脂はいずれも市販品として購入可能であり特に製法等は制限されない。

(共)重合体①

まず、(a)芳香族ビニル単量体成分を含む重合体①について説明する。

(a) 芳香族ビニル単量体成分としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、 $\text{o}-, \text{m}-$ もしくは $\text{p}-$ メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノブロモスチレン、ジブロモスチレン、フルオロスチレン、 p-tert- ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等を挙げることができる。本発明で使用される重合体はこれらの単独重合体であっても、または2種以上単量体の共重合体であってもよい。これらの単量体のなかでも好ましくは、スチレンまたは α -メチルスチレンである。重合体の好ましい例としては、たとえばスチレン樹脂が挙げられる。

【0053】

この(共)重合体の製造法に関しては特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合など通常の公知の方法が用いられる。また、別々に重合した樹脂をブレンドすることによって得ることも可能である。

共重合体②

次ぎに、(a)芳香族ビニル単量体成分及び(b)シアノ化ビニル単量体成分を含む共重合体②について説明する。

【0054】

芳香族ビニル単量体成分(a)としては前記したものと同様のものが挙げられる。

(b)シアノ化ビニル単量体成分としては、たとえばアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等を挙げることができ、これらからなる成分は共重合体中に、1種または2種以上含まれていてよい。

【0055】

組成比(a)/(b)は特に制限されず、用途に応じて選択される。(a)/(b)は、好ま

しくは(a)が95～50重量%に対して(b)が5～50重量%であり、さらに好ましくは(a)が92～65重量%に対して(b)が8～35重量%である。

上記重合体の好ましい例としては、たとえばSAN樹脂(スチレン-アクリロニトリル共重合体)が挙げられる。この共重合体の製造法に関しては特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、塊状懸濁重合、懸濁重合、乳化重合など通常の公知の方法が用いられる。また、別々に共重合した樹脂をブレンドすることによって得ることも可能である。

【0056】

共重合体③

次に(a)芳香族ビニル単量体成分、(b)シアノ化ビニル単量体成分および(c)ゴム質重合体を含む共重合体について説明する。(a)芳香族ビニル単量体成分および(b)シアノ化ビニル単量体成分については、前記した同様の例が挙げられる。

(c)ゴム質重合体としては、たとえばポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエンのランダム共重合体およびブロック共重合体、該ブロック共重合体の水素添加物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソプレン共重合体等のジェン系ゴム、エチレン-プロピレンのランダム共重合体およびブロック共重合体、エチレンと α -オレフィンとの共重合体、エチレン-メタクリレート、エチレン-ブチルアクリレートなどのエチレン-不飽和カルボン酸エステルとの共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、たとえばブチルアクリレート-ブタジエン共重合体などのアクリル系弾性重合体、エチレン-酢酸ビニル等のエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体、エチレン-プロピレン-ヘキサジエン共重合体などのエチレン-プロピレン非共役ジェンターポリマー、ブチレン-イソブレン共重合体、塩素化ポリエチレン等が挙げられ、これらを1種または2種以上で使用する。好ましいゴム質重合体としては、エチレン-プロピレン非共役ジェンターポリマー、ジェン系ゴムおよびアクリル系弾性重合体であり、特に好ましくはポリブタジエンおよびスチレン-ブタジエン共重合体であり、その中のスチレン含有率は50重量%以下であることが好ましい。

【0057】

このような共重合体③としては、(c)ゴム質重合体の存在下にその他の成分が

グラフト共重合したグラフト共重合体が好ましい。特に、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体）、ACS樹脂（アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリル系弹性体-スチレン共重合体）およびから選択される樹脂が好ましい。

【0058】

上記(共)重合体①、共重合体②および③の重量平均分子量(M_w)は好ましくは30,000~200,000、より好ましくは30,000~150,000、特に好ましくは30,000~110,000であることが望ましい。

上記(共)重合体①、共重合体②および③には、上記の成分(a)、(b)、(c)の他に、これらの成分と共に重合可能な单量体が、本発明の目的を損なわない範囲で共重合されていてもよい。このような共重合可能な单量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸などの α , β -不飽和カルボン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の α , β -不飽和カルボン酸エステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の α , β -不飽和ジカルボン酸無水物類；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-o-クロロフェニルマレイミド等の α , β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物類；等を挙げることができ、これらの单量体は1種または2種以上で使用される。

【0059】

この共重合体の製造方法については、制限はなく塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合により製造される。

芳香族ポリエステル④

芳香族ポリエステルはそれ自体公知のものであり、芳香環を重合体の連鎖単位に有するポリエステルであって、芳香族ジカルボン酸およびジオール（あるいはそのエステル形成性誘導体）とを主成分とする重縮合反応により得られる重合体もしくは共重合体である。

【0060】

芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ナフタレン-2,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ビフェニル-2,2'-ジカルボン酸、ビフェニル-3,3'-ジカルボン酸、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルフォン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルイソプロピリデン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボン酸、アントラセン-2,5-ジカルボン酸、アントラセン-2,6-ジカルボン酸、p-ターフェニレン-4,4'-ジカルボン酸、ピリジン-2,5-ジカルボン酸等が挙げられ、テレフタル酸が好ましい。

【0061】

これらの芳香族ジカルボン酸は2種以上を混合して使用してもよい。なお、少量であればこれらの芳香族ジカルボン酸とともにアジピン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸を1種以上混合して使用することができる。

また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、などの脂肪族ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールなどの脂環式ジオール等、およびそれらの混合物などが挙げられる。なお、少量であれば、分子量400～6,000の長鎖ジオール、すなわち、ポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を1種以上共重合させてよい。

【0062】

具体的な芳香族ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタート（P E T）、ポリプロピレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート（P B T）、ポリエチレンナフタート、ポリブチレンナフタート、ポリエチレン-1,2-ビス（フェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタート等を挙げることができる。なかでも、P B TおよびP E Tが好ましい。

【0063】

ポリフェニレンエーテル⑤

ポリフェニレンエーテル（PPE）は、置換もしくは非置換のフェニレンエーテル繰返し単位を有する公知の樹脂である。具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジクロロメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジブロモメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジトリル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,5-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルなどが挙げられる。

【0064】

またPPE共重合体として、フェニレンエーテル繰り返し単位中にアルキル三置換フェノール、たとえば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を使用することもできる。またこれらのPPEに、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であってもよい。スチレン系化合物グラフト化ポリフェニレンエーテルとしては、上記PPEにスチレン系化合物として、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体である。PPEは、たとえば日本ジーイープラスチックス社製、商品名NORYLとして市販されている。

【0065】

ポリエーテルイミド⑥

ポリエーテルイミドは公知の樹脂であり、たとえば日本ジーイープラスチックス社から商品名ULTEMとして市販されているものが挙げられる。

ポリフェニレンサルファイド⑦

ポリフェニレンサルファイド（PPS）は、置換もしくは非置換のフェニレンサルファイド繰り返し単位を有する公知の樹脂である。たとえばフィリップス・ペ

トロリアム（株）、および東ソー・サスティール（株）、（株）トープレンおよび吳羽化学（株）等から市販されているものが挙げられる。

【0066】

本発明で使用される熱可塑性樹脂としては共重合体①と③が好ましく、さらにHIPS（耐衝撃性ポリスチレン）、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体）、ACS樹脂（アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリル系弾性体-スチレン共重合体）から選択される樹脂が好ましく、とくに、ABS樹脂およびHIPSが好ましい。

【0067】

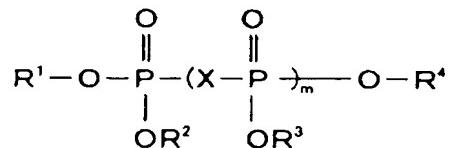
このような熱可塑性樹脂（A-2）は、ポリカーボネート系樹脂（A-1）との重量比（A-1:A-2）が99:1～1:99、好ましくは30:70～70:30の範囲にあることが望ましい。

[リン酸エステル（B）]

リン酸エステルとして、下記式で表される化合物が使用される。

【0068】

【化13】



【0069】

式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に炭素原子数1～30、好ましくは1～5の炭化水素基を示し、好ましくは置換または非置換の芳香族炭化水素基を示す。置換されている場合、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン、アリール基、アリールオキシ基などが挙げられる。

このようなR¹、R²、R³およびR⁴としては、フェニル基、クレジル基、キシリニル基（たとえば2,6-キシリニル基）、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、クミル基、ブチルフェニル基等で挙げられる。このように芳香族炭化水素

基を含んでいると、特に難燃性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0070】

Xは、酸素原子および／または窒素原子を含んでもよい、炭素原子数1～30の2価の有機基である。このようなXとしては、たとえば-O-Y¹-O-（ここで、Y¹は置換または非置換の芳香族炭化水素基であり、好ましくは1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基等である）、または-O-Y²-R⁵-Y³-O-（ここでY²およびY³は、2価の置換または非置換の芳香族炭化水素基であり、具体的には置換または非置換のフェニレン基等が挙げられる。R⁵は炭素数1～8の2価の炭化水素基または炭化水素オキシ基（-R⁶-O-；R⁶は炭素数1～8の2価の炭化水素基）であり、具体的には炭素数1～9の2価脂肪族炭化水素基であり、たとえば2,2'-プロピレン基等である）である。また、Xとしては、リン原子に窒素原子が直接結合した有機基であってもよく、たとえば1,4-ビペラジンジル基（下記式）などが挙げられる。

【0071】

【化14】



【0072】

mは0～5の整数である。

好ましいリン酸エステルとしては、ビスフェノールAテトラフェニルジホスフエート(BPADP)、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ビスフェノールAテトラクレジルジホスフェート、レゾルシノールテトラキス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、テトラキシリルピペラジンジホスフォルアミド等である。これらのうち、リン酸エステルとしては、ビスフェノールAテトラフェニルジホスフェート(BPADP)、ビスフェノールAテトラクレジルジホスフェートが好適である。

【0073】

このようなリン酸エステル(B)を添加すると、難燃性に優れる成形品を形成す

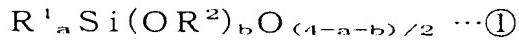
することができる。

本発明の難燃性樹脂組成物に配合されるリン酸エステル（B）の量は、ポリカーボネート系樹脂（A-1）が単独で使用される場合は、ポリカーボネート系樹脂（A-1）100重量部に対し、ポリカーボネート系樹脂（A-1）と熱可塑性樹脂（A-2）とが併用されている場合には（A-1）と（A-2）との合計100重量部に対して、0.5～20重量部、好ましくは0.5～15重量部、さらに好ましくは0.5～10重量部の量で含まれていることが望ましい。リン酸エステルの量が、0.5重量部未満では難燃化効果が不充分であり、20重量部を越えると、樹脂本来の特性が失われることがある。

【0074】

[アルコキシ基含有オルガノシロキサン(C)]

本発明における（C）成分のシリコーンとしては、下記平均組成式①で表されるアルコキシ基含有オルガノシロキサンが使用される。



式中、R¹は必須成分としてアリール基を含む置換または非置換の1価炭化水素基を表し、R²は置換または非置換の1価炭化水素基を表し、R¹とR²とは互いに同一であっても異なっていてもよい。また、0.2 ≤ a ≤ 2.7、0.2 ≤ b ≤ 2.4、a + b < 3の範囲にある。

【0075】

R¹としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基などのアルケニル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフタレンなどのアリール基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子をハロゲン原子、シアノ基、アミノ基などで置換した基、例えばクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノメチル基、γ-アミノプロピル基、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピル基などが例示される。合成と入手のし易さまたはシリコーン化合物の安全面から、工業的に、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましい。

【0076】

また、(C)成分であるシリコーン化合物は、R¹のうち必須成分としてアリール基(フェニル基)を含有している。アリール基含有率(フェニル基含有率)は20%以上であることが好ましい。この範囲未満であると、ポリカーボネート系樹脂中の分散性が悪く、燃焼時に芳香族同士の縮合も起こりにくくなり、燃焼効果が低下する場合がある。特にアリール基含有率は、50%以上であることが好ましい。なお、アリール基含有率は、90%以上であると、芳香族基同士の立体障害により、オルガノシロキサン分子の空間的自由度が低下し、樹脂中で自由に移動することができなくなり、顕著な難燃効果を発現できなくなる場合がある。

【0077】

R²としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基が例示される。アルコキシ基としての反応性と工業的な取扱いのしやすさから、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が好ましく用いられる。

本発明では、ポリカーボネート系樹脂組成物に、リン酸エステルと以上のようなアルコキシ基含有オルガノシロキサンを併用した時の飛躍的な難燃性相乗効果が特徴をなす。リン酸エステルとオルガノシロキサンの単独添加では、いずれも同様な効果を達成することができない。

【0078】

本発明で使用されるオルガノシロキサン中のアルコキシ基はシリコーン化合物に活性を付与するので、リン酸エステルと併用すると、難燃性の相乗効果に寄与するものと考えられる。したがって、平均組成式①中のb値、すなわちS i 原子1モルに対するアルコキシ基のモル数は0.2~2.4(0.2≤c≤2.4)、好ましくは0.4~2.2の範囲にあることが望ましい。b値が0.2未満ではオルガノシロキサンの活性が低すぎて、充分な難燃化効果が期待できないことがあり、2.4を越えると、オルガノシロキサン自体の耐熱性が低下し、難燃化効果が低下してしまうことがある。

【0079】

R¹の含有率、すなわち、式①中のa値は、0.2~2.7(0.2≤a≤2.7)、好ましくは0.2~2.4の範囲にある(但し、a+b<3)ことが望

ましい。a値が低すぎると、オルガノシロキサンのポリカーボネート系樹脂組成物への分散性が悪く、また、a値が高すぎると、オルガノシロキサン自身の耐熱性が悪くなることがあり、優れた難燃性を発揮することができないことがある。

【0080】

(C) 成分であるアルコキシ基含有オルガノシロキサンの重量平均分子量は、300～6000、好ましくは300～4000の範囲にあることが望ましい。分子量が低すぎると、樹脂組成物に混合した後、オルガノシロキサンが成型体表面にブリードしやすいため、難燃効果が低下してしまうことがある。分子量が高すぎると、オルガノシロキサンの樹脂中における分散性が悪くなったり、動きにくくなるため、難燃効果が低下することがある。

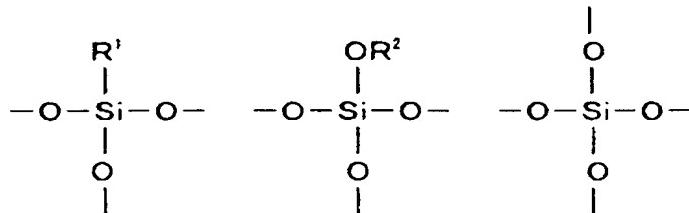
【0081】

本発明で使用されるアルコキシ基含有オルガノシロキサンは、分岐構造を含み、かつ実質的にシラノール基 (SiOH) を含んでいないことが望ましい。シラノール基を少量で含有しても、シリコーン自身の凝集が著しく、難燃性を達成することができないことがある。

ここで、分岐構造というのは、オルガノシロキサンの1個のSi原子にシロキサン残基が3個または4個結合している場合をいう。具体的には、以下の構造単位のいずれかを含む場合をいう。

【0082】

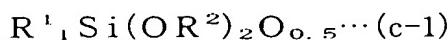
【化15】

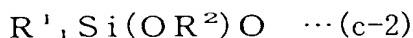


【0083】

(R¹およびR²は、前記式①と同じ)

本発明で使用されるアルコキシ基含有オルガノシロキサンの中には、分岐構造以外に、次のような構造単位(c-1)または(c-2)が含まれていることが好ましい。





(R¹およびR²は、前記式①と同じ)

また、アルコキシ基含有オルガノシロキサンの中には、上記構造単位以外に、次のような構造単位(c-3)または(c-4)を含んでもよい。

【0084】



(R¹およびR²は、前記式①と同じ)

さらに、本発明で使用されるアルコキシ基含有オルガノシロキサンの中には、以下に示すような下記式で表される一個のSi原子に2個の炭化水素基が結合している二官能性単位(c-5)または3個の炭化水素基が結合している单官能性単位(c-6)および(c-7)を含んでもよい。

【0085】



(R¹およびR²は、前記式①と同じ)

ただし、このような(c-5)から(c-7)で表される構成単位は、オルガノポリシロキサン中に、85モル%以下、好ましくは50モル%、さらに好ましくは20%以下である。二官能性単位や单官能性単位を多く含むと、オルガノシロキサンの耐熱性や架橋活性が低くなり、難燃性を低下させことがある。

【0086】

このようなオルガノシロキサンは公知の商品として市販されているものを特に制限なく使用することができる。またオルガノシロキサンは公知の方法で製造することもできる。たとえば、シロキサン単位を形成し得るオルガノクロロシランやオルガノアルコキシシランを過剰の水で、加水分解・縮合反応させることによって、シラノール基含有ポリオルガノシロキサンを調製し、次いで得られたシラノール基含有ポリオルガノシロキサンを公知の方法を用いて、シラノール基をシリル化することによって、目的のアルコキシ基含有オルガノシロキサンを製造す

することができる。シリル化を行う際に、シラザン類化合物またはクロロシラン類の化合物が好適に用いられる。

【0087】

本発明の難燃性樹脂組成物へ配合する（C）成分のオルガノシロキサンの量は、ポリカーボネート系樹脂（A-1）100重量部、または（A）成分がポリカーボネート系樹脂（A-1）と熱可塑性樹脂（A-2）とからなる場合には（A-1）と（A-2）との合計100重量部に対して、0.05～10重量部、好ましくは1～8重量部の量で含まれていることが望ましい。オルガノシロキサンの量が0.05重量部未満では難燃性を充分に付与することができず、10重量部を越えると成形品の外観や強度に悪影響を与える。これらのオルガノシロキサンは、いずれも燃焼時には有害なガスを発生させることがない。

【0088】

本発明に係る難燃性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、（D）ドリップ防止剤、（E）パーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩、（F）エポキシ系安定剤を含んでいてもよい。

[ドリップ防止剤（D）]

本発明に係る樹脂組成物にはドリップ防止剤が含まれている。なお、ドリップ防止剤とは、燃焼の際に、ドリップ（滴下）を抑制する働きのある添加剤であり、公知のものが使用できる。本発明では、特に、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン系共重合体（例えば、ポリテトラフルオロエチレン/ヘキサフロオロプロピレン共重合体、等）などに代表されるポリカーボネート系樹脂中でフィブリル構造を形成するものがドリップの抑制効果が高いので好適である。

【0089】

このようなポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の中でも、分散性に優れたもの、たとえば水などの溶液にPTFEを乳化分散させたもの、またポリカーボネートやスチレンーアクリロニトリル共重合体に代表される樹脂でPTFEをカプセル化処理したもの、またはポリカーボネートやスチレンーアクリロニトリル共重合体に代表される樹脂とPTFEのマスターbatchは、ポリカーボネート

組成物からなる成形体により表面外観を与えるので好ましい。

【0090】

本発明では、ドリップ防止剤（D）として、以上のようなポリテトラフルオロエチレンとともに、ポリフェニレンエーテル（PPE）を併用してもよい。

さらにまた、ドリップ防止剤として、上記のようなポリテトラフルオロエチレンとともに、無機系ドリップ防止剤を併用してもよい。無機系ドリップ剤としては、シリカ、石英、ケイ酸アルミニウム、マイカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、タルク、炭化珪素、窒化ケイ素、窒化硼素、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0091】

ドリップ防止剤（D）は、ポリカーボネート系樹脂（A-1）単独で使用される場合は、ポリカーボネート系樹脂（A-1）100重量部に対し、ポリカーボネート系樹脂（A-1）と熱可塑性樹脂（A-2）とが併用されている場合には（A-1）と（A-2）との合計100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～2重量部、さらに好ましくは0.1～0.5重量部の範囲で添加される。

【0092】

このようなPTFEとして市販されているものの具体例としては、テフロン30J（商標、三井デュポンフルオロケミカル（株））、ポリフロンD-2C（商標、ダイキン化学工業（株））、アフロンAD1（商標、旭硝子（株））などが挙げられる。

[パーカロアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩（G）]

本発明の樹脂組成物においては、（G）成分としてパーカロアルカンスルホン酸が使用される。

【0093】

パーカロアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、好ましくは炭素数1～19の、より好ましくは炭素数4～8のパーカロアルカン基を有するスルホン酸金属塩である。アルカリ（土類）金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウム、ルビジウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが挙げられる。このうち、好ましくはナ

トリウムまたはカリウムであり、特に好ましくはカリウムである。

【0094】

このようなパーグルオロアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩としては、パーグルオロブタンスルホン酸のナトリウム塩、パーグルオロブタンスルホン酸のカリウム塩、パーグルオロメチルブタンスルホン酸のナトリウム塩、パーグルオロメチルブタンスルホン酸のカリウム塩、パーグルオロオクタンスルホン酸のナトリウム塩、パーグルオロオクタンスルホン酸のカリウム塩等が挙げられ、特に、パーグルオロブタンスルホン酸カリウムが好ましい。

【0095】

(G) パーグルオロアルカンスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、ポリカーボネート100重量部に対して、0.01～3重量部、好ましくは0.01～0.1重量部、より好ましくは0.02～0.09重量部、さらに好ましくは0.03～0.08重量部の範囲にあることが望ましい。

[エポキシ安定剤 (G)]

本発明に係る難燃性樹脂組成物にはさらに耐加水分解性を向上させる目的で、エポキシ系安定剤 (G) が添加されている。このエポキシ系安定剤としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチレンオキシド、シクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6'-メチルシロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールAグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステル、ビス-エポキシジシクロペンタジエニルエーテル、ビス-エポキシエチレングリコール、ビス-エポキシシクロヘキ

シルアジペート、ブタジエンジエポキシド、テトラフェニルエチレンエポキシド、オクチルエポキシタレート、エポキシ化ポリブタジエン、3,4-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3,5-ジメチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、3-メチル-5-t-ブチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、オクタデシル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2,2-ジメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、シクロヘキシル-2-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、N-ブチル-2-イソプロピル-3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルカルボキシレート、オクタデシル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-エチルヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,6-ジメチル-2,3-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、3-t-ブチル-4,5-エポキシ無水テトラヒドロフタル酸、ジエチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレート、ジ-n-ブチル-3-t-ブチル-4,5-エポキシ-シス-1,2-シクロヘキシルジカルボキシレートなどが挙げられる。

【0096】

このうち脂環式エポキシ樹脂が好ましく、特に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートまたはビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペートが好ましい。

この脂環式エポキシ安定剤は、旭電化工業株式会社製R-51、ダイセル化学工業株式会社製セロキサイド2021Pまたはセロキサイド2080として入手可能である。

【0097】

本発明の難燃性樹脂組成物に配合されるエポキシ安定剤の量は、ポリカーボネート系樹脂(A-1)単独で使用される場合は、ポリカーボネート系樹脂(A-1)100重量部に対し、ポリカーボネート系樹脂(A-1)と熱可塑性樹脂(A-2)とが併用されている場合には(A-1)と(A-2)との合計100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の量で含まれていることが望ましい。エポキシ安定剤の量が、0.01重量部未満では耐加水分解性の向上を図れないことがある。また10重量部を越えると、樹脂組成物を用いて成形された成形

品の機械的強度が低下することがある。

【0098】

[その他成分]

本発明の樹脂組成物は、さらに、紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、離型剤などが含まれていてもよい。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0099】

本発明に係る難燃性樹脂組成物には、その物性を損なわない限り、目的に応じて樹脂組成物の混合時または成形時に、公知の添加剤、たとえば着色剤（カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、染料）、充填剤、補強剤（ガラス繊維、炭素繊維、タルク、クレー、マイカ、ガラスフレーク、ミルドガラス、ガラスピーズ）、滑剤、可塑剤、難燃剤、流動性改良剤などが、添加されていてもよい。

【0100】

本発明の樹脂組成物を製造するための方法としては、特に制限はなく、公知の方法が使用できる。特に、溶融混合法が望ましい。樹脂組成物を製造する際には、少量の溶剤を添加してもよい。

混合装置としては特に押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダーなどを例として挙げることができ、これらを回分的または連続的に運転する。このとき、成分の混合順は特に限定されない。

【0101】

以上のような本発明に係る難燃性樹脂組成物は、難燃性に優れ、燃焼時にドリップが発生することがない。

たとえば、本発明に係る難燃性樹脂組成物は、アンダーライターズラボラトリーアンドコーポレーションのブレテン94「材料分類のための燃焼試験」（以下、UL-94という）に示される試験方法に従って、厚み1/16インチの試料片を作製し、UL-94 Vの評価をしたとき、UL-94 V-0級を満たすものである。なお、UL-94について、各V級の基準は、概略下記表1の通りである。

【0102】

【表1】

表1

	V-0	V-1	V-2
各試料の残炎時間	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5試料の全残炎時間	50秒以下	250秒以下	250秒以下
ドリップによる綿の着火	なし	なし	あり

【0103】

本発明に係る難燃性樹脂組成物は、射出成形、押出成形、プロー成形など任意の成形方法を使用し、任意の形状の成形することができる。

こうして得られた成形品は、優れた耐衝撃性を有するとともに高い耐熱性を有しており、しかも難燃性にも優れている。このため、本発明の樹脂組成物の成形品は、OA機器や家電の外板、ハウジング材、電子電気機器部品として好適である。

【0104】

【発明の効果】

本発明の難燃性樹脂組成物は、特定のシリコーン樹脂とともに特定のリン酸エステルを含んでいるので、耐衝撃性や成形性を損なうことなく高度な難燃性を具備し、かつ塩素、臭素化合物等からなる難燃剤を含まないことから燃焼時に当該難燃剤に起因するハロゲンを含むガスの発生の懸念もなく、環境保護の面においても優れた性能を有している。さらに、特定のエポキシ安定剤が添加されていると、ポリカーボネート系樹脂自体の耐加水分解性が向上し、色相、耐衝撃性に優れた成形品を作製可能である。

【0105】

このため、このような難燃性樹脂組成物は、テレビ、プリンター、コピー機、ファクシミリ、パソコンなどの家電機器、OA機器のハウジング材および部品、バッテリーパック、液晶の反射板、自動車の内装用材料などの高い耐熱性が要求される用途において、極めて有用である。

【0106】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

なお、特にことわりのない限り、実施例中の部は重量部を、%は重量%を表す。

【0107】

なお、各成分として次の化合物を使用した。

①ポリカーボネート系樹脂（P C）：

ビスフェノールAのポリカーボネート：LEXAN（商品名、日本ジーイープラスチックス社製）、300°C、1. 2kg荷重にて測定したメルトインデックス値が12. 3g/10分、塩化メチレン中、25°Cで測定した固有粘度0. 49dl/g、粘度平均分子量（M_v）=21760（計算値）。

②ABS樹脂：

サンタック AT-07（商標、日本A&L（株）製）、ゴム含有量=20%、M_I=2. 5g/10分）

③シリコーン：

シリコーンとして、(C-1)：組成式 Ph_{1.1}(CH₃)_{0.6}Si(OCH₃)_{0.7}O_{0.8}（M_w=900）、(C-2)：組成式 (CH₃)_{1.0}Si(OCH₃)_{0.7}O_{1.2}（M_w=1200）を使用した。（Phはフェニル基）

④リン酸エステル系化合物：

ビスフェノールA-テトラフェニルホスフェート(BPADP)、CR741S（商標、大八化学株式会社製）

⑤ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）：

ポリフロン D-2C（商標、ダイキン化学工業（株））。水にPTFEを乳化分散させたもので、PTFE含有量が60%。なお、ポリフロン D-2Cは、ポリカーボネート系樹脂に対して、0. 5%の量で添加されるので、実際のPTFEは、0. 3%添加されたことになる。また、水は、樹脂組成物調製時に揮散する。

⑥エポキシ系安定剤：

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4' -エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（セロキサイド 2021P、商標、ダイセル化学工業株式会社製）

【0108】

【実施例1】

ポリカーボネート90重量部、ABS樹脂10重量部、リン酸エステル1重量部、アルコキシ基含有オルガノシロキサン(C-1)1重量部、PTFE0.5重量部で混合し、日本製鋼所(株)製の2軸押出機により、スクリュー回転数300rpm、バレル温度240～250°Cの条件にて押し出しを行い、所定の長さに切断してペレットを製造した。このペレットを用いて、100t射出成形機により、バレル温度260°C、金型温度50°Cの成形条件にて、所定の大きさの試験片を射出成形した。得られた成形品(厚さ1.6mm)について、UL-94に準拠した難燃性試験を行った。なお燃焼時間は5本の試料の合計燃焼時間である。

【0109】

また、耐衝撃性は、ASTM D256にしたがって、1/8インチノッチ付アイゾット衝撃強度を測定した。荷重たわみ温度(HDT)は、127×12.7×6.4mmの試験片を用いて、ASTM D-648に準じて、荷重18.6kg、温度上昇速度2°C/分で測定した。

結果を表2に示す。

【0110】

【実施例2～4】

表2のような組成となるようにした以外は、実施例1と同様にしてペレットを作製し、特性評価を行った。

結果を表2に示す。

【0111】

【比較例1～5】

表2のような組成となるようにした以外は、実施例1と同様にしてペレットを作製し、特性評価を行った。

結果を表2に示す。

【0112】

【表2】

表2

	実施例1	実施例3	実施例2	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリカーボネート(A-1)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
ABS(A-2)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
BPADP(B)	3	4	5	5	4	4	3	4	5
オルガノジロキサン(C-1)	1	1	1	0.5					
オルガノジロキサン(C-2)					1				
PTFE(D)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エポキシ系安定剤(E)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
耐衝撃性:IZOD (kg·cm/cm)	85	80	80	80	80	85	85	80	80
荷重たわみ温度(°C)	115	112	109	110	112	122	115	113	110
UL94@1.6mm厚試験片 燃焼時間(Sec)	35	11	9	30	60	150	80	75	66
UL等級	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-2	V-1	V-1	V-1

【0113】

表2から明らかなように、実施例1～4の難燃性樹脂組成物は、耐衝撃性が高く、耐熱性、難燃性にも優れている。これに対し、比較例1のようにフェニル基を含まないシリコーンをリン酸エステルと併用しても、ほとんど難燃効果がない。フェニル基を含むシリコーンのみを添加したもの（比較例2）、および比較例

3～5のようにB P A D Pのみを添加したものでは、いずれも樹脂組成物は難燃性が不充分である。

【0114】

したがって、リン酸エステルとともに特定のシリコーンを併用することで、難燃化に対する相乗効果が見られ、極めて難燃性の高い樹脂組成物が得られることが判明した。

また、実施例と比較例のいずれの樹脂組成物も高い耐加水分解性を示した。

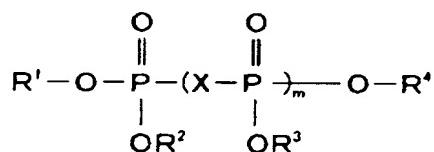
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性が高く、耐衝撃性に優れ、しかも高度な難燃性を有する難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A-1) ポリカーボネート系樹脂と、(B) 下記式で表されるリン酸エステルと、

【化1】



(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に炭素原子数1～30の炭化水素を示す。Xは、酸素原子および／または窒素原子を含んでもよい炭素原子数1～30の2価の有機基である。mは0～5の整数を示す。)

(C) 平均組成式: R¹_aSi(OR²)_bO_{(4-a-b)/2}で表されるアルコキシ基含有オルガノシロキサンとを含み、(式中、R¹は必須成分としてアリール基を含む1価炭化水素基を表し、R²は1価炭化水素基を表す。また、0.2≤a≤2.7、0.2≤b≤2.4、a+b<3の範囲にある。)、ポリカーボネート系樹脂(A-1)100重量部に対して、リン酸エステル(B)を0.5～20重量部の量で、アルコキシ基含有オルガノシロキサン(C)を0.05～10重量部の量で含むポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【選択図】 なし